

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030185
(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.CI.

C08L 21/00
A63B 37/00
B60J 10/02
B60J 1/10
B60J 10/04
B60R 13/06
B65G 15/32
C08F210/18
C08G 81/02
C08J 9/04
C08L 23/16
C08L 83/05
C08L 83/07
C09K 3/00
C09K 3/10
F16G 1/06
F16G 1/28
F16G 5/04
F16J 15/10
F16L 11/04
F16L 57/00
F16L 59/147
H01B 3/28
H01B 7/02
// A41D 19/00
F16F 1/36
F16F 15/08
(C08L 23/16
C08L 23/00)

(21)Application number : 2000-217736

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 18.07.2000

(72)Inventor : KIKUCHI YOSHIHARU
SHIRATA TAKASHI
ARINO TAKAMASA
KAWASAKI MASAAKI

(54) CROSSLINKABLE RUBBER COMPOSITION AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a crosslinkable rubber composition which can be crosslinked with hot air and has a high crosslinking rate and excels in productivity of crosslinked molded products and, in addition, can provide crosslinked products having excellent properties such as scorching resistance, mar resistance, resistance to compression set, strength properties, heat resistance, weatherability, and wear resistance.

SOLUTION: The crosslinked rubber sheet to be obtained by molding the crosslinkable rubber composition into a sheet, and then crosslinking the sheet with hot air has a turbidity of the remaining liquid after dipping the sheet in xylene at room temperature for 48 hours of ≤ 3 ppm and no scratch in its surface by the pencil hardness test with an HB pencil and, simultaneously, a compression set(CS) after the heat treatment at 150° C for 22 hours of $\leq 70\%$, a scorch index of 1 dNm, and a crosslinking torque ME of 2.5-30 dNm. Concretely, the crosslinkable rubber composition comprises a specific ethylene/ α -olefin/non-conjugated polyene random copolymer

rubber, an SiH group-containing compound having at least two SiH groups in the molecule and, if necessary, a catalyst of a complex of a group 8 elemental metal of the periodic table with a vinyl group-containing compound and, in addition, a reaction inhibitor and the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30185

(P2002-30185A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl.⁷
C 08 L 21/00
A 63 B 37/00
B 60 J 10/02
1/10
10/04

識別記号

F I
C 08 L 21/00
A 63 B 37/00
B 60 R 13/06
B 65 G 15/32
C 08 F 210/18

テマコード(参考)
3 B 0 3 3
L 3 D 0 2 4
3 D 1 2 7
3 F 0 2 4
3 H 0 2 4

審査請求 未請求 請求項の数56 O L (全31頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号 特願2000-217736(P2000-217736)

(22) 出願日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 菊地義治
千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 白田孝
千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100081994
弁理士 鈴木俊一郎 (外1名)

最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 架橋可能なゴム組成物およびその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 シート状に成形した後熱空気架橋して得られる架橋ゴムシートを室温のキシレンに48時間浸漬した後の濁度が3 ppm以下で、H Bの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150°Cで22時間熱処理後の圧縮永久歪み(CS)が70%以下であり、スコーチ指数が1 dNm以下であり、架橋トルクM_cが2.5~30 dNmである。具体的には、特定のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物、および必要に応じて周期表第8元素金属とビニル基を含む化合物との錯体である触媒、さらには反応抑制剤等を含有してなる。

【効果】 热空気架橋が可能で架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、しかも、耐スコーチ性、耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性などの特性に優れる架橋ゴム成形体を提供できる。

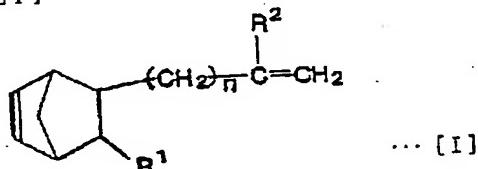
1

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕シート状に成形した後熱空気架橋して得られる架橋ゴムシートを室温のキシレンに48時間浸漬した後の残液の濁度が3ppm以下であり、該架橋ゴムシートがHBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150°Cで22時間熱処理後の圧縮永久歪み(CS)が70%以下であり、スコーチ指数が1dNm以下であり、架橋トルクM_eが2.5~30dNmであることを特徴とする架橋可能なゴム組成物。

〔請求項2〕非共役ポリエンである下記一般式[I]または[II]で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物(B)とからなり、スコーチ指数が1dNm以下であり、架橋トルクM_eが2.5~30dNmであることを特徴とする架橋可能なゴム組成物：

〔化1〕

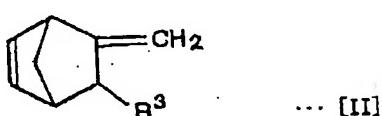


[式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、

R²は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である]、

〔化2〕



[式中、R³は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である]。

〔請求項3〕前記ゴム組成物が、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)および

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \log(\gamma_2/\gamma_1) / \nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad \cdots [IV]$$

で表わされる関係を満足することを特徴とする請求項6に記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項8〕前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(A)が、非共役ポリエンである前記一般式[I]または[II]で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位と、下記一般式[III]で表わされる基を有する非共役ポリエン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム

* びSiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物(B)の他に、周期表第8元素金属と、ビニル基を含む化合物との錯体である触媒(C)を含有してなることを特徴とする請求項2に記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項4〕前記ゴム組成物が、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物(B)および周期表第8元素金属と、ビニル基を含む化合物との錯体である触媒(C)の他に、反応抑制剤(D)を含有してなることを特徴とする請求項3に記載の架橋可能なゴム組成物。

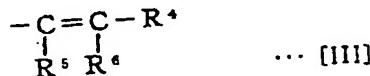
〔請求項5〕前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、(i)エチレンと炭素原子数3~20のα-オレフィンとのモル比(エチレン/α-オレフィン)が40/60~95/5の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が0.5~5.0の範囲にあり、(iii)135°Cのテカリ溶液で測定した極限粘度[η]が0.5~10dL/gの範囲にあることを特徴とする請求項2~4のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項6〕前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、前記(i)、(ii)および(iii)の物性の他に、(iv)GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)が3~5.0であり、(v)該エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100gに対し、ジクミルバーオキサイド0.01モルを用い、170°Cで10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度(ν)が1.5×10²⁰個/cm³以上であることを特徴とする請求項5に記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項7〕前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、前記(i)、(ii)、(iii)、(iv)および(v)の物性の他に、(vi)100°Cでのメルトフローカーブから求めた、ずり応力0.4×10⁶dyn/cm²を示すときのずり速度γ₂、ずり応力2.4×10⁶dyn/cm²を示すときのずり速度γ₁との比γ₂/γ₁と、前記有効網目鎖密度(ν)との比が、一般式[IV]。

ム共重合体ゴム(A1)であることを特徴とする請求項2~4のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物：

〔化3〕



[式中、R⁵は炭素原子数1~10のアルキル基であり、

50 R⁶およびR⁶は、それぞれ独立に、水素原子または炭

素原子数1～10のアルキル基である]。

【請求項9】前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A1)が、(i)エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)が40/60～95/5の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が0.5～5.0の範囲にあり、(iii)135°Cのデカリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.3～1.0dl/gの範囲にあり、(iv)動的粘弹性測定器より求めた分岐指数が5以上であることを特徴とする請求項8に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項10】前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)およびSiH基含有化合物(B)の他に、ポリオレフィン樹脂(E)を含有してなるゴム組成物であり、

該ゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E)を溶融状態でミクロ分散させたブレンド物であり、

ポリオレフィン樹脂(E)の平均分散粒子径が2μm以下であり、かつ、

ポリオレフィン樹脂(E)とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比[(E)/(A)]が5/95～50/50であることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項11】前記ポリオレフィン樹脂(E)が、炭素原子数3～8の α -オレフィンからなる結晶性 α -オレフィン単独重合体、またはこれらの α -オレフィンからなる結晶性 α -オレフィン共重合体であるポリオレフィン樹脂(E1)であり、

該ポリオレフィン樹脂(E1)と、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、前記SiH基含有化合物(B)とを含有してなるゴム組成物は、

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E1)を溶融状態でミクロ分散させたブレンド物であり、ポリオレフィン樹脂(E1)の平均分散粒子径が2μm以下であり、

ポリオレフィン樹脂(E1)とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比[(E1)/(A)]が5/95～50/50であり、かつ、

該ゴム組成物の硬さ(JIS K 6301で規定されているA硬度=Y)とポリオレフィン樹脂(E1)の配合量(X)とが、

$$Y = (0.5 \pm 0.2)X + a$$

[式中、Xは、ポリオレフィン樹脂(E1)の配合量

(単位:重量部、成分(A)と(E1)との合計量は1

00重量部)であり、aは、ポリオレフィン樹脂(E)配合による硬度アップ分をこのゴム組成物の硬度から引いた硬度である]の関係を満たすことを特徴とする請求項10に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項12】前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、(i)エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)が40/60～95/5の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が0.5～5.0の範囲にあり、(iii)135°Cのデカリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.3～1.0dl/gの範囲にあり、(iv)動的粘弹性測定器より求めた分岐指数が5以上であることを特徴とする請求項10または11に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項13】前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)および前記SiH基含有化合物(B)の他に、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)を含有してなることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項14】前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、(i)エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)が40/60～95/5の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が0.5～5.0の範囲にあり、(iii)135°Cのデカリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.3～1.0dl/gの範囲にあり、(iv)動的粘弹性測定器より求めた分岐指数が5以上であることを特徴とする請求項13に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項15】前記ゴム組成物が、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、前記SiH基含有化合物(B)として、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物と、前記周期表第8元素金属と、ビニル基を含む化合物との錯体である触媒(C)と、前記アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)として、ビニル基を有するポリシロキサンとを含有してなることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項16】前記ゴム組成物の160°Cでの架橋速度(t₉₀)が1.5分以下であることを特徴とする請求項2～15のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項17】請求項2～16のいずれかに記載のゴム組成物が、請求項1に記載の物性を有することを特徴とする請求項2～16のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

50 【請求項18】自動車用ウェザーストリップの製造の際

に用いられることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項19】前記自動車用ウェザーストリップが、ドアウェザーストリップ、トランクウェザーストリップ、ラゲージウェザーストリップ、ルーフサイドレールウェザーストリップ、スライドドアウェザーストリップ、ベンチレータウェザーストリップ、スライディングルーブパネルウェザーストリップ、フロントウインドウェザーストリップ、リヤウインドウェザーストリップ、クォーターウインドウェザーストリップ、ロックピラー・ウェザーストリップ、ドアガラスアウナーウェザーストリップ、ドアガラスインナーウェザーストリップ、ダムウインドシールド、グラスランチャネル、ドアミラー用ブレケット、シールヘッドランプまたはシールカウルトップであることを特徴とする請求項18に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項20】自動車用ホース、送水用ホースまたはガス用ホースの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項21】前記自動車用ホースが、ブレーキホース、ラジエターホース、ヒーター・ホースまたはエアクリーナー・ホースであることを特徴とする請求項20に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項22】自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴムまたは建築用免震ゴムの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項23】前記自動車用防振ゴムが、エンジンマウント、液封エンジンマウント、ダンバーブーリ、チェーンダンバー、キャブレターマウント、トーショナルダンバー、ストラットマウント、ラバーブッシュ、バンバゴム、ヘルバーゴム、スプリングシート、ショックアブソーバー、空気ばね、ボディマウント、バンバガード、マフラー・サポート、ゴムカップリング、センターベアリング・サポート、クラッチ用ゴム、デフマウント、サスペンションブッシュ、すべりブッシュ、クッシュンストラットバー、トップバー、ハンドルダンバー、ラジエターサポートまたはマフラー・ハンガーであることを特徴とする請求項22に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項24】前記鉄道用防振ゴムが、スラブマット、バラスマットまたは軌道マットであることを特徴とする請求項22に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項25】前記産業機械用防振ゴムが、エキスパンションジョイント、フレキシブルジョイント、ブッシュ、またはマウントであることを特徴とする請求項22に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項26】伝動ベルトまたは搬送用ベルトの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項27】前記伝動ベルトが、Vベルト、平ベルトまたは歯付きベルトであることを特徴とする請求項26に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項28】前記搬送用ベルトが、軽搬送用ベルト、円筒形ベルト、ラフトップベルト、フランジ付き搬送用ベルト、U型ガイド付き搬送用ベルトまたはVガイド付き搬送用ベルトであることを特徴とする請求項26に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項29】自動車用カップ・シール材または産業機械用シール材の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項30】前記自動車用カップ・シール材が、マスタシリンダーピストンカップ、ホイールシリンダーピストンカップ、等速ジョイントブーツ、ピンブーツ、ダストカバー、ピストンシール、パッキン、Oリングまたはダイヤフラムであることを特徴とする請求項29に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項31】前記産業機械用シール材が、コンデンサーパッキン、Oリングまたはパッキンであることを特徴とする請求項29に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項32】自動車用ウェザーストリップスポンジまたは他の発泡体の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項33】前記自動車用ウェザーストリップスponジが、ドア・ウェザーストリップスponジ、ボンネット・ウェザーストリップスponジ、トランクルーム・ウェザーストリップスponジ、サンルーフ・ウェザーストリップスponジ、ベンチレーターウェザーストリップスponジまたはコーナースポンジであることを特徴とする請求項32に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項34】前記他の発泡体が、ホース保護用スponジ、クッション用スponジ、断熱スponジまたはインシュレーションパイプであることを特徴とする請求項32に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項35】被覆電線、電線ジョイントまたは電気絶縁部品の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項36】家庭用ゴム製品の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項37】前記家庭用ゴム製品が、雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックス製品またはゴルフボールであることを特徴とする請求項36に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項38】常温での架橋が可能であることを特徴とする請求項2～17のいずれかに記載の架橋硫可能なゴム組成物。

【請求項39】反応射出成形(RIM)用に用いられる

ことを特徴とする請求項2～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項40】熱可塑性エラストマーの製造の際に用いられることを特徴とする請求項2～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項41】エンジニアリングプラスチックの改質に用いられることを特徴とする請求項2～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項42】請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする自動車用ウェザーストリップ。

【請求項43】請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするホース。

【請求項44】前記ホースが、自動車用ホース、送水用ホースまたはガス用ホースであることを特徴とする請求項43に記載のホース。

【請求項45】請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする防振ゴム。

【請求項46】前記防振ゴムが、自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴムまたは建築用免震ゴムであることを特徴とする請求項45に記載の防振ゴム。

【請求項47】請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするベルト。

【請求項48】前記ベルトが、伝動ベルトまたは搬送用ベルトであることを特徴とする請求項47に記載のベルト。

【請求項49】請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするシール材。

【請求項50】前記シール材が、自動車用カップ・シール材または産業機械用シール材であることを特徴とする請求項49に記載のシール材。

【請求項51】請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする発泡体。

【請求項52】前記発泡体が、自動車用ウェザーストリップスponジであることを特徴とする請求項51に記載の発泡体。

【請求項53】請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなる被覆材で被覆されていることを特徴とする被覆電線。

【請求項54】請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする電線ジョイント。

【請求項55】請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする電気絶縁部品。

【請求項56】請求項1～17のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする家庭用ゴム製品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の技術分野】本発明は、架橋（加硫）可能なゴム組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、架橋速度が速く生産性に優れ、H A V（ホットエアー加硫槽）、U H F（極超短波電磁波）などの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐スコーチ性、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱老化性、耐候性、摩耗性などの特性に優れる、架橋可能なゴム組成物およびその用途に関する。

[0002]

10 【発明の技術的背景】E P D Mなどのエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、一般に、耐候性、耐熱性、耐オゾン性に優れており、自動車用工業部品、工業用ゴム製品、電気絶縁材、土木建築用材、ゴム引き布などに用いられている。

【0003】従来のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、シリコーンゴムなどに比べて耐圧縮永久歪み性が劣るという欠点がある。この欠点を解決する方法としてイオウ加硫からバーオキサイド架橋にすると方法は効果的であるが、この方法では、H A V（ホットエアー加硫槽）、U H F（極超短波電磁波）などの熱空気架橋をする場合、ゴム表面が架橋しない、あるいは崩壊（デグラディション）を起こし耐傷付き性が著しく劣るという欠点がある。この原因是、バーオキサイドが架橋に関与せず、ゴム表面が酸素と触れることで崩壊が進むためであり、酸素を遮断するスチーム架橋、被鉛架橋などで架橋させれば、ゴム表面の耐傷付き性は改良されるものの、生産コストの面で不利となる。

【0004】また特開平4-154855号公報には、30 H A Vで熱空気架橋可能なE P D M/S i H/P t系化合物からなるオレフィン系ゴム組成物が開示されているが、このゴム組成物の耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性は十分に満足するものではなかった。また、本願発明者らは、特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムと、付加反応タイプのシリコーンゴムに用いられる鎖状メチル水素ポリシロキサンと、塩化白金酸触媒とからなるゴム組成物は、生産コストに優れる熱空気架橋（H A V、U H Fなど）で架橋することができ、さらに耐傷付き性および耐圧縮永久歪み性に優れる成形体を製造できることを見出したが、耐スコーチ性が劣る欠点がある。

【0005】したがって、生産コストに優れる熱空気架橋（H A V、U H Fなど）で架橋することができ、さらに耐傷付き性および耐圧縮永久歪み性に優れるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム組成物の出現が望まれている。そこで、本願発明者らは、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム組成物について鋭意研究し、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、S i H基を1分子中に少なくとも2個持つS i

9

H基含有化合物（B）、および必要に応じて周期表第8元素金属とビニル基を含む化合物との錯体である触媒（C）、反応抑制剤（D）からなるゴム組成物は、生産コストに優れる熱空気架橋（HAV、UHFなど）で架橋でき、しかも耐スコッチ性、耐傷付き性および耐圧縮永久歪み性に優れる成形体を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、架橋速度が速く生産性に優れ、HAV（ホットエアー加硫槽）、UHF（極超短波電磁波）などの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐スコッチ性、耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性および耐摩耗性などの特性に優れる架橋ゴム成形体を調製できる、架橋可能なゴム組成物、およびその組成物からなる自動車用ウェザーストリップ、ホース、防振ゴム、ベルト、シール材、発泡体、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、家庭用ゴム製品を提供することを目的としている。

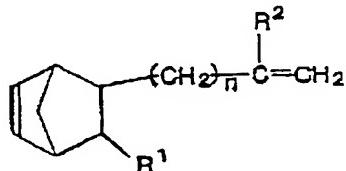
【0007】

【発明の概要】本発明に係る第1の架橋可能なゴム組成物は、シート状に成形した後熱空気架橋して得られる架橋ゴムシートを室温のキシリレンに48時間浸漬した後の残液の濁度が3 ppm以下であり、該架橋ゴムシートがHBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150°Cで22時間熱処理後の圧縮永久歪み（CS）が70%以下であり、スコッチ指数が1dNm以下であり、架橋トルクM_eが2.5~30dNmであることを特徴としている。

【0008】上記CSは50%以下であることが好ましく、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下である。本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、非共役ポリエンである下記一般式【I】または【II】で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物（B）とかなり、スコッチ指数が1dNm以下であり、架橋トルクM_eが2.5~30dNmであることを特徴としている。

【0009】

【化4】



… [I]

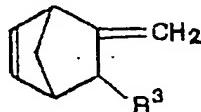
*

$$0.04 \times 10^{-9} \leq \log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-9} \quad \cdots [IV]$$

* 【0010】[式中、nは0ないし10の整数であり、R¹は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、R²は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である。]

【0011】

【化5】



… [II]

【0012】[式中、R³は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である。]本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）およびSiH基含有化合物（B）の他に、周期表第8元素金属と、ビニル基を含む化合物との錯体である触媒（C）を含有していてもよいし、さらに、反応抑制剤（D）を含有していてもよい。

20 【0013】前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、(i) エチレンと炭素原子数3~20のα-オレフィンとのモル比（エチレン/α-オレフィン）が40/60~95/5の範囲にあり、(ii) ヨウ素価が0.5~5.0の範囲にあり、(iii) 135°Cのデカリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.5~10dl/gの範囲にあることが望ましい。

【0014】中でも、前記(i)、(ii)および(ii)の物性の他に、(iv) GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)が3~5.0であり、(v) 該エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100gに対し、ジクミルバーオキサイド0.01モルを用い、170°Cで10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度(ν)が1.5×10²⁰個/cm³以上であるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）が好ましく、中でも、前記(i)、(ii)、(iii)、(iv)および(v)の物性の他に、(vi) 100°Cでのメルトフローカーブから求めた、ずり応力0.4×10⁶dyn/cm²を示すときのずり速度γ₁とずり応力2.4×10⁶dyn/cm²を示すときのずり速度γ₂との比γ₂/γ₁と、前記有効網目鎖密度(ν)との比が、一般式【I】

40 $\nu = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \times 10^{10}$

11

で表わされる関係を満足するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)がより好ましい。

〔0015〕前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(A)として、非共役ポリエンである前記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位と、下記一般式〔III〕で表わされる基を含有する非共役ポリエン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A1)を用いることができる。

〔0016〕

〔化6〕



〔0017〕〔式中、 R^* は炭素原子数1～10のアルキル基であり、 R^* および R^* は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。〕前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A1)は、(i)エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)が40/60～95/5の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が0.5～5.0の範囲にあり、(iii)135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.3～1.0dL/gの範囲にあり、(iv)動的粘弹性測定器より求めた分岐指数が5以上であることが望ましい。

〔0018〕上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)を含む、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHFなどの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐スコーチ性、耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性および耐摩耗性などの特性に優れる架橋ゴム成形体(発泡体も含む)を提供することができる。

〔0019〕特に、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A1)を含む、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHFなどの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐スコーチ性、耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、接着性、劣化後の耐油性および耐摩耗性などの特性に優れる架橋ゴム成形体(発泡体も含む)を提供することができる。

〔0020〕また、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、SiH基含有化合物(B)、および必要に応じて触媒(C)、反応抑制剤(D)の他に、ポリオレフィン樹脂(E)を含むゴム組

12

成物であって、該組成物が、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E)を溶融状態でミクロ分散させたブレンド物であってもよい。このゴム組成物は、ポリオレフィン樹脂(E)の平均分散粒子径が2μm以下であり、かつ、ポリオレフィン樹脂(E)とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比[(E)/(A)]が5/95～50/50であることが好ましい。

〔0021〕前記ポリオレフィン樹脂(E)が、炭素原子数3～8の α -オレフィンからなる結晶性 α -オレフィン単独重合体、またはこれらの α -オレフィンからなる結晶性 α -オレフィン共重合体であるポリオレフィン樹脂(E1)であって、このポリオレフィン樹脂(E1)と、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、前記SiH基含有化合物(B)とを含むゴム組成物が、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E1)を溶融状態でミクロ分散させたブレンド物であってもよい。このゴム組成物は、ポリオレフィン樹脂(E1)の平均分散粒子径が2μm以下であり、ポリオレフィン樹脂(E1)とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比[(E1)/(A)]が5/95～50/50であり、かつ、該ゴム組成物の硬さ(JIS K6301で規定されているA硬度=Y)とポリオレフィン樹脂(E1)の配合量(X)とが、
Y=(0.5±0.2)X+a

〔式中、Xは、ポリオレフィン樹脂(E1)の配合量(単位:重量部、成分(A)と(E1)との合計量は100重量部)であり、aは、ポリオレフィン樹脂(E1)配合による硬度アップ分をこのゴム組成物の硬度から引いた硬度である〕の関係を満たすことが好ましい。ポリオレフィン樹脂(E1)の分散粒子のアスペクト比が5以下であることがより好ましい。

〔0022〕このようなゴム組成物においては、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、(i)エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)が40/60～95/5の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が0.5～5.0の範囲にあり、(iii)135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.3～1.0dL/gの範囲にあり、(iv)動的粘弹性測定器より求めた分岐指数が5以上であることが望ましい。

〔0023〕上記のようなポリオレフィン樹脂(E)を含む、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、流動性に優れ、架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHFなどの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐スコーチ性、耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性および耐摩耗性などの

特性に優れる架橋ゴム成形体（発泡体も含む）を提供することができる。

【0024】本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、前記S i H基含有化合物（B）および必要に応じて触媒（C）、反応抑制剤（D）の他に、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン（F）を含有していてよい。このようなゴム組成物においては、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、（i）エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのモル比（エチレン/ α -オレフィン）が40/60～95/5の範囲にあり、（ii）ヨウ素価が0.5～5.0の範囲にあり、（iii）135°Cのデカリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.3～1.0 dl/gの範囲にあり、（iv）動的粘弹性測定器より求めた分岐指数が5以上であることが望ましい。

【0025】本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と、前記S i H基含有化合物（B）として、S i H基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物と、前記周期表第8元素金属と、ビニル基を含む化合物との錯体である触媒（C）と、前記アルケニル基含有オルガノポリシロキサン（F）として、ビニル基を有するポリシロキサンとを含有してなるゴム組成物が好ましい。

【0026】上記のようなアルケニル基含有オルガノポリシロキサン（F）を含む、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHFなどの熱空気架橋が可能で耐金型汚染性に優れ、しかも、耐スコーチ性、耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性および耐摩耗性などの特性に優れる架橋ゴム成形体（発泡体も含む）を提供することができる。

【0027】上記のような、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、シート状に成形した後熱空気架橋して得られる架橋ゴムシートを室温のキシレンに48時間浸漬した後の残液の濁度が3 ppm以下であり、該架橋ゴムシートがHBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150°Cで22時間熱処理後の圧縮永久歪み（CS）が70%以下、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下であり、スコーチ指数が1 dNm以下であり、架橋トルクM_tが2.5～30 dNmであることが好ましい。特に、160°Cでの架橋速度(t₉₀)が15分以下であることが好ましい。

【0028】本発明に係る第1または第2の架橋可能なゴム組成物は、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース；自動車用防振ゴ

ム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスponsiongまたは他の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；家庭用ゴム製品などの製造の際に好適に用いられる。

【0029】前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）を含有してなる、本発明に係るゴム組成物は、常温での架橋が可能であり、また、反応射出成形（RIM）用に好適に用いられる。さらに、熱可塑性エラストマーの製造の際に用いることができるし、エンジニアリングプラスチックの改質にも用いることができる。

【0030】本発明に係る自動車用ウェザーストリップ、ホース（自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース）、防振ゴム（自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム）、ベルト（伝動ベルト、搬送用ベルト）、シール材（自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材）、発泡体（自動車用ウェザーストリップスponging、建築用シールスpongingおよび他の発泡体）、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA機器用ロール、工業用ロールおよび家庭用ゴム製品は、本発明に係る第1または第2の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴としている。

【0031】なお、本明細書中の「架橋ゴム成形体」の語は、非発泡体のみを指す場合と、非発泡体と発泡体の両方を指す場合がある。

【0032】【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る架橋可能なゴム組成物およびその用途について具体的に説明する。本発明に係る第1の架橋可能なゴム組成物は、シート状に成形した後熱空気架橋して得られる架橋ゴムシートを室温のキシレンに48時間浸漬した後の残液の濁度が3 ppm以下であり、該架橋ゴムシートがHBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ150°Cで22時間熱処理後の圧縮永久歪み（CS）が70%以下であり、スコーチ指数が1 dNm以下であり、架橋トルクM_tが2.5～30 dNmである。

【0033】また、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、S i H基を1分子中に少なくとも2個持つS i H基含有化合物（B）、および必要に応じて触媒（C）、反応抑制剤（D）、ポリオレフィン樹脂（E）、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン（F）を含有してなる。

【0034】本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、シート状に成形した後熱空気架橋して得られる架橋ゴムシートを室温のキシレンに48時間浸漬した後の残

液の濁度が3 ppm以下であり、該架橋ゴムシートがHBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ150°Cで22時間熱処理後の圧縮永久歪み(CS)が70%以下であり、スコーチ指数が1dNm以下であり、架橋トルクM_tが2.5~30dNmであるゴム組成物、すなわち本発明に係る第1の架橋可能なゴム組成物であることが好ましい。

[0035] エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)

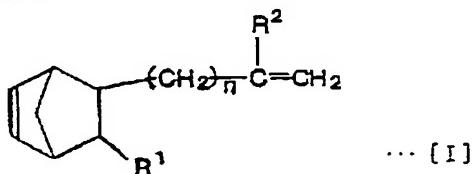
本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、エチレンと、炭素原子数3~20のα-オレフィンと、非共役ポリエンとして特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とのランダム共重合体であり、エチレンと、炭素原子数3~20のα-オレフィンと、非共役ポリエンとして特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物および他の特定の非共役ポリエン化合物とのランダム共重合体(A1)であってもよい。

[0036] このような炭素原子数3~20のα-オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントадесен、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3~10のα-オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

[0037] これらのα-オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)を構成する非共役ポリエンは、下記の一般式[I]または[II]で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物であり、本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A1)を構成する非共役ポリエンは、下記の一般式[I]または[II]で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物と、下記の一般式[III]で表わされる非共役ポリエン化合物である。

[0038]

[化7]

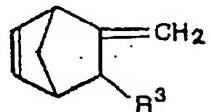


[0039] 一般式[I]において、nは0ないし10の整数であり、R¹は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、R²の炭素原子数1~10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ベンチル基、イソベニチル基、t-ベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシリ基、イソヘキシリ基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

[0040] R²は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である。R²の炭素原子数1~5のアルキル基の具体例としては、上記R¹の具体例のうち、炭素原子数1~5のアルキル基が挙げられる。

[0041]

[化8]

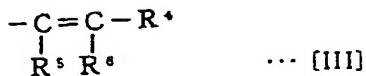


... [II]

[0042] 一般式[II]において、R³は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である。R³のアルキル基の具体例としては、上記R¹のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。上記一般式[I]または[II]で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-ブロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-ブロペニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ベンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘブテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ベンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ベンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4-ベンテニル)-2-ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-ブロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ベンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘブテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0043]

〔化9〕



〔0044〕一般式〔III〕において、 R' は炭素原子数1～10のアルキル基であり、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 の炭素原子数1～10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ベンチル基、イソベンチル基、t-ベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

〔0045〕上記一般式〔III〕で表わされる基を含有する非共役ポリエン化合物としては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロベントジエン等の環状非共役ジエン；2,3-ジソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-ブロペニル-2,2-ノルボルナジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン等のトリエンなどが挙げられる。上記ビニル基含有ノルボルネン化合物のほかに、これらの非共役ポリエン化合物を併用すると、接着性および環境劣化後の耐油性が向上する。

〔0046〕上記のようなエチレンと、炭素原子数3～20の α -オレフィンと、ビニル基含有ノルボルネン化合物とからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、以下のような特性を有していることが望ましい。

(i) エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのモル比（エチレン/ α -オレフィン）

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、(a) エチレンで導かれる単位と(b) 炭素原子数3～20の α -オレフィン（以下単に α -オレフィンということがある）から導かれる単位とを、40/60～95/5、好ましくは50/50～90/10、さらに好ましくは55/45～85/15、

特に好ましくは60/40～80/20のモル比

[(a) / (b)] で含有している。

〔0047〕このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）のヨウ素価は、0.5～5.0(g/100g)、好ましくは0.8～4.0(g/100g)、さらに好ましくは1～3.0(g/100g)、特に好ましくは1.5～2.5(g/100g)である。

〔0048〕このヨウ素価が上記範囲内にあると、架橋効率の高いゴム組成物が得られ、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性（=耐熱老化性）に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が5.0を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

20 エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）の135°Cデカルシン中で測定した極限粘度 [η] は、0.5～1.0 dL/g、好ましくは0.6～8 dL/g、さらに好ましくは0.7～6 dL/g、特に好ましくは0.8～5 dL/gであることが望ましい。

〔0049〕この極限粘度 [η] が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。中でも、前記(i)、(ii)および30 (iii) の物性の他に、下記の(iv) および(v) の物性を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）が好ましく、さらに下記の(vi) の物性を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）がより好ましい。

(iv) 分子量分布 (M_w/M_n)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）のGPCにより測定した分子量分布 (M_w/M_n) は、3～5.0、好ましくは3.3～4.0、さらに好ましくは3.5～3.0である。

〔0050〕この分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(v) 有効網目鎖密度 (ν) [架橋密度の指標]

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100gに対し、ジクミルバーオキサイド0.01モルを用い、170°Cで10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{20} 個/cm³以上、好ましく 1.8×10^{20} 個/cm³以上、さらに好ましくは 2.0×10^{20} 個/cm³以上で

ある。

[0051] この有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{-10} 個/ cm^3 以上であると、耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(vi) $\log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共*

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \cdots [\text{IV}]$$

で表わされる関係を満足している。

[0052] エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、 $\log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$ と有効網目鎖密度 (ν) の比 [$\log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$] が、 $0.04 \times 10^{-19} \sim 0.20 \times 10^{-19}$ 、好ましくは $0.042 \times 10^{-19} \sim 0.19 \times 10^{-19}$ 、さらに好ましくは $0.050 \times 10^{-19} \sim 0.18 \times 10^{-19}$ である。

[0053] この比 [$\log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$] が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ところで、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が、非共役ポリエンである前記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位と、前記一般式 [III] で表わされる基を含有する非共役ポリエン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A1) である場合、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A1) は、以下の特性を有していることが望ましい。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A1) は、(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数3~20の α -オレフィン (以下単に α -オレフィンということがある) から導かれる単位とを、 $40/60 \sim 95/5$ 、好ましくは $50/50 \sim 90/10$ 、さらに好ましくは $55/45 \sim 85/15$ 、特に好ましくは $60/40 \sim 80/20$ のモル比 [(a)/(b)] で含有している。

[0054] このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A1) のヨウ素価は、 $0.5 \sim 5.0$ ($\text{g}/100\text{g}$)、好ましくは $0.8 \sim 4.0$ ($\text{g}/100\text{g}$)、さらに好ましくは $1 \sim 3.0$ ($\text{g}/100\text{g}$)、特に好ましくは $1.5 \sim 2.5$ ($\text{g}/100\text{g}$) である。

[0055] 一般式 [I]、[II] で表わされる非共役

* 重合体ゴム (A) は、 100°C でのメルトフローカーブから求めた、すり応力 $0.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのすり速度 γ_1 、とすり応力 $2.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのすり速度 γ_2 、との比 γ_2/γ_1 と、前記有効網目鎖密度 (ν) との比が、一般式 [IV]

$0.04 \times 10^{-19} \leq \log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \cdots [\text{IV}]$

ポリエンに由来するヨウ素価 (x) と一般式 [III] で表わされる基を含有する非共役ポリエンに由来するヨウ素価 (y) との比率 (x)/(y) は、 $1/50 \sim 50/1$ 、好ましくは $1/30 \sim 30/1$ 、さらに好ましくは $1/10 \sim 10/1$ 、特に好ましくは $1/5 \sim 5/1$ 、最も好ましくは $2/1 \sim 1/2$ であることが望ましい。

[0056] (x)/(y) が $1/50$ より小さくなると、架橋度が小さくなり耐圧縮永久歪み性などの物性が低下し、また長鎖分岐数が減少するので流動性が悪くなり、その結果加工性も悪くなる。一方、(x)/(y) が $50/1$ より大きいと、接着性および老化後の耐油性が悪くなる。このヨウ素価が上記範囲内にあると、架橋効率の高いゴム組成物が得られ、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性 (= 耐熱老化性) に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が 50 を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A1) の 135°C テカリ中で測定した極限粘度 [η] は、 $0.3 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 8 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $0.7 \sim 6 \text{ dl/g}$ 、特に好ましくは $0.8 \sim 5 \text{ dl/g}$ であることが望ましい。

[0057] この極限粘度 [η] が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(iv) 動的粘弹性測定器より求めた分岐指数

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A1) の動的粘弹性測定器より求めた分岐指数は 5 以上、好ましくは 7 以上、さらに好ましくは 9 以上、特に好ましくは 10 以上である。この分岐指数の値が 5 より小さいと、高すり速度領域での粘度が高くなり、流動性が悪化するため、ロール加工性および押出加工性が悪くなる。

[0058] 本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (A1) は、上記 (i) ~ (iv) の物性の他に、下記の (v) ~ (vii) の物性を有していることが好ましい。

(v) 分子量分布 (M_w/M_n)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共

21

重合体ゴム (A1) のGPCにより測定した分子量分布 (M_w/M_n) は2~200、好ましくは2.5~150、さらに好ましくは3~120、特に好ましくは5~100である。

[0059] この分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(vi) 有効網目鎖密度 (ν) [架橋密度の指標]

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A1) 100gに対し、ジクミルバーオキサイド0.01モルを用い、170°Cで10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{20} 個/ cm^3 以上、好ましく 1.8×10^{20} 個/ cm^3 以

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \log(\tau_2/\tau_1)/\nu$$

で表わされる関係を満足している。

[0061] エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A1) は、 $\log(\tau_2/\tau_1)/\nu$ と有効網目鎖密度 (ν)との比 [$\log(\tau_2/\tau_1)/\nu$] が $0.04 \times 10^{-19} \sim 0.20 \times 10^{-19}$ 、好ましくは $0.042 \times 10^{-19} \sim 0.19 \times 10^{-19}$ 、さらに好ましくは $0.050 \times 10^{-19} \sim 0.18 \times 10^{-19}$ である。

[0062] この比 [$\log(\tau_2/\tau_1)/\nu$] が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。また、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物が、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (A)、SiH基含有化合物 (B)、および必要に応じて触媒 (C)、反応抑制剤 (D) の他に、ポリオレフィン樹脂 (E) (ポリオレフィン樹脂 (E1) を含む)を含有してなる場合、このエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (A) は、以下のような特性を有していることが望ましい。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数3~20の α -オレフィン (以下単に α -オレフィンといふことがある) から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは50/50~90/10、さらに好ましくは55/45~85/15、特に好ましくは60/40~80/20のモル比 [(a)/(b)] で含有している。

[0063] このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共

22

*上、さらに好ましくは 2.0×10^{20} 個/ cm^3 以上である。

[0060] この有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{20} 個/ cm^3 以上であると、耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(vi) $\log(\tau_2/\tau_1)/\nu$

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A1) は、100°Cでのメルトフローカーブから求めた、すり応力 0.4×10^6 dyn/ cm^2 を示すときのすり速度 τ_2 とすり応力 2.4×10^6 dyn/ cm^2 を示すときのすり速度 τ_1 との比 τ_2/τ_1 と、前記有効網目鎖密度 (ν)との比が、一般式 [IV]

$$\log(\tau_2/\tau_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad \dots [IV]$$

重合体ゴム (A) のヨウ素価は、0.5~5.0 (g/100g)、好ましくは0.8~4.0 (g/100g)、さらに好ましくは1~3.0 (g/100g)、特に好ましくは1.5~2.5 (g/100g)である。

[0064] このヨウ素価が上記範囲内にあると、架橋効率の高いゴム組成物が得られ、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性 (=耐熱老化性) に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が5.0を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の135°Cデカリン中で測定した極限粘度 [η] は、0.3~1.0 dL/g、好ましくは0.5~8 dL/g、さらに好ましくは0.7~6 dL/g、特に好ましくは0.8~5 dL/gであることが望ましい。

[0065] この極限粘度 [η] が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(iv) 動的粘弹性測定器より求めた分岐指数

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の動的粘弹性測定器より求めた分岐指数は5以上、好ましくは7以上、さらに好ましくは9以上、特に好ましくは10以上である。この分岐指数の値が5より小さいと、高すり速度領域での粘度が高くなり、流動性が悪化するため、ロール加工性および押出加工性が悪くなる。

[0066] 中でも、上記(i)~(iv)の物性の他に、下記(v)、(vi)の物性を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が好ましい。

(v) 分子量分布 (M_w/M_n)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) のGPCにより測定した分子量分布

(M_w/M_n) は、3~100、好みしくは3. 3~7.5、さらに好みしくは3. 5~50である。

【0067】この分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(vi) 有効網目鎖密度 (ν) [架橋密度の指標]

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100gに対し、ジクミルバーオキサイド0. 01モルを用い、170°Cで10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{10} 個/ cm^3 以上、好みしく 1.8×10^{10} 個/ cm^3 以上、さらに好みしくは 2.0×10^{10} 個/ cm^3 以上である。

$$0.04 \times 10^{10} \leq \log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$$

で表わされる関係を満足している。

【0069】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、 $\log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$ と有効網目鎖密度 (ν) の比 [$\log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$] が $0.04 \times 10^{-10} \sim 0.20 \times 10^{-10}$ 、好みしくは $0.042 \times 10^{-10} \sim 0.19 \times 10^{-10}$ 、さらに好みしくは $0.050 \times 10^{-10} \sim 0.18 \times 10^{-10}$ である。

【0070】この比 [$\log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$] が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。また、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物が、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (A)、SiH基含有化合物 (B)、および必要に応じて触媒 (C)、反応抑制剤 (D) の他に、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (F) を含有してなる場合、このエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (A) は、以下のような特性を有していることが望ましい。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン)
エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数3~20の α -オレフィン (以下単に α -オレフィンということがある) から導かれる単位とを、40/60~95/5、好みしくは50/50~90/10、さらに好みしくは55/45~85/15、特に好みしくは60/40~80/20のモル比
[(a)/(b)] で含有している。

【0071】このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) のヨウ素価は、0. 5~50 (g/100

* 【0068】この有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{10} 個/ cm^3 以上であると、耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。上記 (i) ~ (vi) の物性の他に、さらに下記 (vii) の物性を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が特に好みしい。

(vii) $\log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、100°Cでのメルトフローカーブから求めた、ずり応力 0.4×10^6 dyn/ cm^2 を示すときのずり速度 γ_2 とずり応力 2.4×10^6 dyn/ cm^2 を示すときのずり速度 γ_1 との比 γ_2/γ_1 と、前記有効網目鎖密度 (ν) との比が、一般式 [IV]

$$*\nu \leq 0.20 \times 10^{10} \quad \dots [IV]$$

g)、好みしくは0. 8~40 (g/100g)、さらに好みしくは1~30 (g/100g)、特に好みしくは1. 5~25 (g/100g) である。

【0072】このヨウ素価が上記範囲内にあると、架橋効率の高いゴム組成物が得られ、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性 (=耐熱老化性) に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好みたくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の135°Cデカリン中で測定した極限粘度 [η] は、0. 3~10 dL/g、好みしくは0. 5~8 dL/g、さらに好みしくは0. 7~6 dL/g、特に好みしくは0. 8~5 dL/g であることが望ましい。

【0073】この極限粘度 [η] が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(iv) 動的粘弹性測定器より求めた分岐指数

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の動的粘弹性測定器より求めた分岐指数は5以上、好みしくは7以上、さらに好みしくは9以上、特に好みしくは10以上である。この分岐指数の値が5より小さいと、高ずり速度領域での粘度が高くなり、流動性が悪化するため、ロール加工性および押出加工性が悪くなる。

【0074】中でも、上記 (i) ~ (iv) の物性の他に、下記 (v)、(vi) の物性を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が好みしい。

(v) 分子量分布 (M_w/M_n)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) のGPCにより測定した分子量分布 (M_w/M_n) は、2~200、好みしくは2. 5~1

25

50、さらによくは3~120、特によくは5~100である。

[0075] この分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(vi) 有効網目鎖密度 (ν) [架橋密度の指標]

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100 g に対し、ジクミルバーオキサイド 0.01 モルを用い、170°Cで10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{20} 個/ cm^3 以上、よくは 1.8×10^{20} 個/ cm^3 以上、さらによくは 2.0×10^{20} 個/ cm^3 以上である。

[0076] この有効網目鎖密度 (ν) が $1.5 \times 10^{20} * 0.04 \times 10^{-19} \leq \log(\gamma_r/\gamma_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-19}$ … [IV]

で表わされる関係を満足している。

[0077] エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、 $\log(\gamma_r/\gamma_1)/\nu$ と有効網目鎖密度 (ν) の比 [$\log(\gamma_r/\gamma_1)/\nu$] が $0.04 \times 10^{-19} \sim 0.20 \times 10^{-19}$ 、よくは $0.042 \times 10^{-19} \sim 0.19 \times 10^{-19}$ 、さらによくは $0.050 \times 10^{-19} \sim 0.18 \times 10^{-19}$ である。

[0078] この比 [$\log(\gamma_r/\gamma_1)/\nu$] が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、下記化合物 (H) や (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度 30~60°C、特に 30~59°C、重合圧力 4~12 kgf/cm²、特に 5~8 kgf/cm²、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン/エチレン) 0.01~0.2 の条件で、エチレンと、炭素原子数 3~20 の α -オレフィンと、上記一般式 [I] や [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

[0079] また、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、下記化合物 (H) や (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度 30~60°C、特に 30~59°C、重合圧力 4~12 kgf/cm²、特に 5~8 kgf/cm²、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン/エチレン) 0.01~0.2 の条件で、エチレンと、炭素原子数 3~20 の α -オレフィンと、上記一般式 [I] や [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物と、上記一般式 [III] で表わされる基を含有する非共役ジエンとをランダム共重合することにより得られ

26

* 10^{20} 個/ cm^3 以上であると、耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。上記 (i) ~ (vi) の物性の他に、さらに下記 (vii) の物性を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が特に好ましい。

(vii) $\log(\gamma_r/\gamma_1)/\nu$

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、100°Cでのメルトフローカーブから求めた、すり応力 0.4×10^6 dyn/cm² を示すときのすり速度 γ_r とすり応力 2.4×10^6 dyn/cm² を示すときのすり速度 γ_s との比 γ_r/γ_s と、前記有効網目鎖密度 (ν) の比が、一般式 [IV]

$\nu \leq 0.20 \times 10^{-19}$ … [IV]

る。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

(H) VO(OR)_nX_m (式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、n は 0 または 1~3 の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または V_nX_m (X はハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

[0080] 上記可溶性バナジウム化合物 (H) は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式 VO(OR)_aX_b または V(OR)_cX_d (式中、R は炭化水素基であり、0 ≤ a ≤ 3、0 ≤ b ≤ 3、2 ≤ a + b ≤ 3、0 ≤ c ≤ 4、0 ≤ d ≤ 4、3 ≤ c + d ≤ 4) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。

[0081] より具体的には、VOCl₃、VO(OCH₃)₂Cl₂、VO(OCH₃)₃Cl、VO(O-iso-C₄H₉)₂Cl₂、VO(O-n-C₄H₉)₂Cl₂、VO(OCH₃)₂Br₂、VCl₄、VOCl₃、VO(O-n-C₄H₉)₂、VC₁、2OCH₃H₂OHなどを例示することができる。(I) R'_aA_bX_m (R' は炭化水素基であり、X' はハロゲン原子であり、m は 1~3 である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

[0082] 上記有機アルミニウム化合物 (I) としては、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；R¹_aA_b(OR¹)_m などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリ

50

ド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロビルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジェチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロビルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0083】本発明において、上記化合物(H)のうち、VOC₁で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物(I)のうち、A₁(OC₂H₅)₂C₁/A₁₂(OC₂H₅)₂C₁のブレンド物(ブレンド比は1/5以上)を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出(溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325)後の不溶解分が1%以下であるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が得られるので好ましい。

【0084】また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。また、本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、極性モノマーたとえば不飽和カルボン酸またはその誘導体(たとえば酸無水物、エステル)でグラフト変性されていてもよい。

【0085】このような不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ(2,2,1)ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などが挙げられる。不飽和カルボンの酸無水物としては、具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、ビシクロ(2,2,1)ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。これらの中でも、無水マレイン酸が好ましい。

【0086】不飽和カルボン酸エステルとしては、具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビシクロ(2,2,1)ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチルなどが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0087】上記の不飽和カルボン酸等のグラフト変性剤(グラフトモノマー)は、それぞれ単独または2種以上の組み合わせで使用されるが、何れの場合も前述したグラフト変性前のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム100g当たり、0.1モル以下のグラフト量にするのがよい。上記のようなグラフト量が上記範囲にあるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)を用いると、耐寒性に優れた架橋ゴム成形体を提供し得る、流動性(成形加工性)に優れたゴム組成物が得られる。

【0088】グラフト変性したエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、前述した未変性のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと不飽和カルボン酸またはその誘導体とを、ラジカル開始剤の存在下に反応させることにより得ることができる。このグラフト反応は溶液にして行なうこともできるし、溶融状態で行なってもよい。溶融状態でグラフト反応を行なう場合には、押出機の中で連続的に行なうことが最も効率的であり、好ましい。

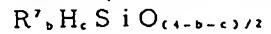
【0089】グラフト反応に使用されるラジカル開始剤としては、具体的には、ジクミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルクミルバーオキサイド、ジ-t-アミルバーオキサイド、t-ブチルヒドロバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシン)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、α, α'-ビス(t-ブチルバーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン等のジアルキルバーオキサイド類；t-ブチルバーオキシアセテート、t-ブチルバーオキシイソブチレート、t-ブチルバーオキシビラート、t-ブチルバーオキシマレイン酸、t-ブチルバーオキシネオデカノエート、t-ブチルバーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルバーオキシフタレート等のバーオキエステル類；ジシクロヘキサンバーオキサイド等のケトンバーオキサイド類；およびこれらの混合物などが挙げられる。中でも半減期1分を与える温度が130~200°Cの範囲にある有機過酸化物が好ましく、特に、ジクミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルクミルバーオキサイド、ジ-t-アミルバーオキサイド、t-ブチルヒドロバーオキサイドなどの有機過酸化物が好ましい。

【0090】また、不飽和カルボン酸またはその誘導体(たとえば酸無水物、エステル)以外の極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

50 SiH基含有化合物(B)

本発明で用いられるS i H基含有化合物(B)は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と反応し、架橋剤として作用する。このS i H基含有化合物(B)は、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えは線状、環状、分歧状構造あるいは三次元網目状構造の樹脂状物などでも使用可能であるが、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子に直結した水素原子、すなわちS i H基を含んでいることが必要である。

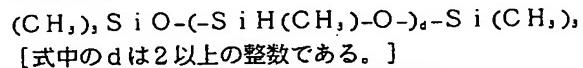
【0091】このようなS i H基含有化合物(B)としては、通常、下記の一般組成式



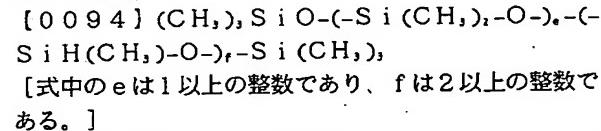
で表わされる化合物を使用することができる。上記一般組成式において、R'は、脂肪族不飽和結合を除く、炭素原子数1～10、特に炭素原子数1～8の置換または非置換の1価炭化水素基であり、このような1価炭化水素基としては、前記一般式【1】のR'に例示したアルキル基の他に、フェニル基、ハロゲン置換のアルキル基たとえばトリフロロプロビル基を例示することができ。中でも、メチル基、エチル基、プロビル基、フェニル基、トリフロロプロビル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

【0092】また、bは、0≤b<3、好ましくは0.6<b<2.2、特に好ましくは1.5≤b≤2であり、cは、0<c≤3、好ましくは0.002≤c<2、特に好ましくは0.01≤c≤1であり、かつb+cは、0<b+c≤3、好ましくは1.5<b+c≤2.7である。このS i H基含有化合物(B)は、1分子中のケイ素原子数が好ましくは2～1000個、特に好ましくは2～300個、最も好ましくは4～200個のオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、具体的には、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1,3,5,7,8-ペニタメチルベントシクロシロキサン等のシロキサンオリゴマー；分子鎖両末端トリメチルシロキ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、R', (H)S i O_{1/2} 単位とS i O_{1/2} 单位とからなり、任意にR', S i O_{1/2} 单位、R', S i O_{1/2} 单位、R'(H)S i O_{1/2} 単位、(H)S i O_{1/2} またはR'S i O_{1/2} 単位を含み得るシリコーンレジンなどを挙げることができる。

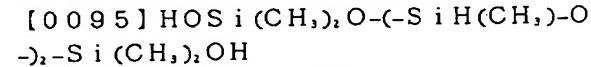
【0093】分子鎖両末端トリメチルシロキ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロビル基、フェニル基、トリフロロプロビル基等で置換した化合物などが挙げられる。



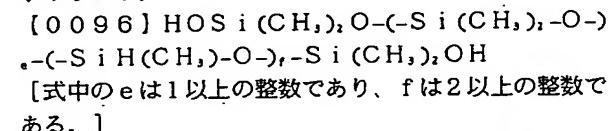
分子鎖両末端トリメチルシロキ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロビル基、フェニル基、トリフロロプロビル基等で置換した化合物などが挙げられる。



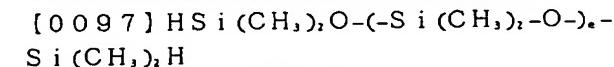
分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロビル基、フェニル基、トリフロロプロビル基等で置換した化合物などが挙げられる。



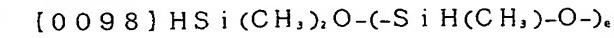
分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロビル基、フェニル基、トリフロロプロビル基等で置換した化合物などが挙げられる。



分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキ基封鎖ジメチルポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロビル基、フェニル基、トリフロロプロビル基等で置換した化合物などが挙げられる。



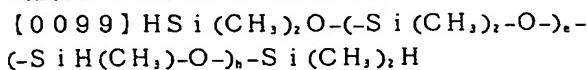
分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロビル基、フェニル基、トリフロロプロビル基等で置換した化合物などが挙げられる。



$-S_i(CH_3)_eH$

[式中の i は1以上の整数である。]

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



[式中の e および h は、それぞれ1以上の整数である。]

上記のような線状、環状、分歧状のポリシロキサン化合物は、公知の方法により製造することができ、たとえばオクタメチルシクロテトラシロキサンおよび/またはテトラメチルシクロテトラシロキサンと、末端基となり得るヘキサメチルジシロキサンあるいは1,3-ジハイドロ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどの、トリオルガノシリル基あるいはジオルガノハイドロジェンシロキシ基を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に、-10°C~+40°C程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

[0100] S_iH 基含有化合物(B)は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部、またはエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)との合計量100重量部に対して、0.1~100重量部、好ましくは0.1~75重量部、より好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは0.2~30重量部、さらにより好ましくは0.2~20重量部、特に好ましくは0.5~10重量部、最も好ましくは0.5~5重量部の割合で用いられる。上記範囲内の割合で S_iH 基含有化合物(B)を用いると、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れた架橋ゴム成形体(スポンジを含む)を形成できるゴム組成物が得られる。100重量部を超える割合で S_iH 基含有化合物(B)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

[0101] また、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の架橋に関する脂肪族不飽和基に対する S_iH 基の割合(S_iH 基/脂肪族不飽和基)は、0.2~20、さらには0.5~10、特に0.7~5であることが好ましい。

触媒(C)

本発明で任意成分として用いられる触媒(C)は、付加反応触媒であり、上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)成分のアルケニル基と、 S_iH 基含有化合物(B)の S_iH 基との付加

反応(アルケンのヒドロシリル化反応)を促進するものである。

[0102] 通常、たとえば白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金属元素よりなる付加反応触媒が用いられるが、本発明においては、周期律表8族元素金属と、ビニル基および/またはカルボニル基を含む化合物との錯体を用いることが望ましい。周期律表8族元素金属としては、白金が特に好ましい。

[0103] カルボニル基を含む化合物としては、カルボニル、オクタナル等が好ましい。これらと白金との錯体としては、具体的には、白金-カルボニル錯体、白金-オクタナル錯体、白金-カルボニルブチル環状シロキサン錯体、白金-カルボニルフェニル環状シロキサン錯体などが挙げられる。ビニル基を含む化合物としては、ビニル基含有オルガノシロキサンが好ましい。これらと白金との錯体としては、具体的には、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-ジビニルテトラエチルジシロキサン錯体、白金-ジビニルテトラプロピルジシロキサン錯体、白金-ジビニルテトラブチルジシロキサン錯体、白金-ジビニルテラフェニルジシロキサン錯体が挙げられる。

[0104] ビニル基含有オルガノシロキサンの中でも、ビニル基含有環状オルガノシロキサンが好ましい。これらと白金との錯体としては、白金-ビニルメチル環状シロキサン錯体、白金-ビニルエチル環状シロキサン錯体、白金-ビニルプロピル環状シロキサン錯体が挙げられる。ビニル基含有オルガノシロキサンは、それ自身を金属に対する配位子としてもよいが、他の配位子を配位させる際の溶媒として用いてもよい。ビニル基含有オルガノシロキサンを溶媒として用い、前述のカルボニル基を含む化合物を配位子とする錯体は、本発明の触媒(C)として、特に好ましい。

[0105] このような錯体としては、具体的には、白金-カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液、白金-カルボニル錯体のビニルエチル環状シロキサン溶液、白金-カルボニル錯体のビニルプロピル環状シロキサン溶液、白金-カルボニル錯体のジビニルテトラメチルジシロキサン溶液、白金-カルボニル錯体のジビニルテトラエチルジシロキサン溶液、白金-カルボニル錯体のジビニルテラブチルジシロキサン溶液が挙げられる。

[0106] これらの錯体からなる触媒は、ビニル基および/またはカルボニル基を含む化合物以外の成分を更に含んでいてもよい。たとえばビニル基および/またはカルボニル基を含む化合物以外の溶媒を含んでいてもよい。これらの溶媒としては、各種アルコールや、キシレン等を挙げることができるが、これらに制限されるものではない。

【0107】アルコールとしては、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、ブロビルアルコール、イソブロビルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリストルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール等の脂肪族飽和アルコール類；アリルアルコール、クロチルアルコール等の脂肪族不飽和アルコール類；シクロペンタノール、シクロヘキサノール等の脂環式アルコール類；ベンジルアルコール、シンナミルアルコール等の芳香族アルコール類；フルフリルアルコール等の複素環式アルコール類などが挙げられる。

【0108】アルコールを溶媒として用いた例として、白金-オクタナル／オクタノール錯体が挙げられる。これらの溶媒を含むことにより、触媒の取扱いや、ゴム組成物への混合が容易になる等の利点が生ずる。以上に挙げた各種触媒のうちで、白金-カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液（中でも下記化学式1で示される錯体が好ましい）、白金-ビニルメチル環状シロキサン錯体（中でも化学式2で示される錯体が好ましい）、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（中でも化学式3で示される錯体が好ましい）、白金-オクタナル／オクタノール錯体等が実用上好ましく、その中でも、白金-カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液が特に好ましい。

【0109】

化学式1： $Pt^{\circ}\cdot CO\cdot (CH_2=CH(Me)SiO)_n$

化学式2： $Pt^{\circ}\cdot (CH_2=CH(Me)SiO)_n$

化学式3： $Pt^{\circ}-1.5[(CH_2=CH(Me)_2Si)_2O]$

これらの触媒に含まれる周期律表8族元素金属（好ましくは白金）の割合は、通常0.1～10重量%、好ましくは1～5重量%、さらに好ましくは2～4重量%、特に好ましくは2.5～3.5重量%である。

【0110】触媒（C）は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）に対して、0.1～100,000重量ppm、好ましくは1～10,000重量ppm、さらに好ましくは1～5,000重量ppm、特に好ましくは5～1,000重量ppmの割合で用いられる。上記範囲内の割合で触媒（C）を用いると、耐スコーチ性に優れ、かつ、強度特性および伸び特性に優れる架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100,000重量ppmを超える割合で触媒（C）を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0111】なお、本発明においては、上記触媒（C）を含まないゴム組成物の未架橋ゴム成形体に、光、 γ

線、電子線等を照射して架橋ゴム成形体を得ることもできる。

反応抑制剤（D）

本発明で触媒（C）とともに用いられる反応抑制剤（D）としては、ベンゾトリアゾール、エチニル基含有アルコール（たとえばエチニルシクロヘキサノール等）、アクリロニトリル、アミド化合物（たとえばN,N-ジアリルアセトアミド、N,N-ジアリルベンズアミド、N,N',N'-テトラアリル-o-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-m-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-p-フタル酸ジアミド等）、イオウ、リン、窒素、アミン化合物、イオウ化合物、リン化合物、スズ、スズ化合物、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、ハイドロバーオキサイド等の有機過酸化物などが挙げられる。

【0112】反応抑制剤（D）は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、0～50重量部、通常0.0001～5重量部、より好ましくは0.0001～20重量部、さらに好ましくは0.0001～10重量部、特に好ましくは0.0001～5重量部の割合で用いられる。

【0113】50重量部以下の割合で反応抑制剤（D）を用いると、架橋スピードが速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れたゴム組成物が得られる。50重量部を超える割合で反応抑制剤（D）を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

ポリオレフィン樹脂（E）

本発明で用いられるポリオレフィン樹脂（E）は、熱可塑性樹脂であり、具体的には、高密度ポリエチレン（HDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）等のエチレン単独重合体（ポリエチレン）ないしエチレンと炭素原子数3～20、好ましくは3～8の α -オレフィンとからなる結晶性エチレン・ α -オレフィン共重合体；プロピレン単独重合体、プロピレンブロック共重合体、プロピレンランダム共重合体等のポリプロピレン；プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の炭素原子数3～20、好ましくは3～8の α -オレフィンの結晶性単独重合体ないし共重合体（ポリオレフィン樹脂（E1））などが挙げられる。

【0114】これらのポリオレフィン樹脂（E）の融点は250°C以下である。中でもポリエチレン、ポリプロピレンが好ましく、特にポリプロピレンが好ましい。なお、本発明に係るゴム組成物中に発泡剤を配合する場合、ポリオレフィン樹脂（E）としては、炭素原子数3～8の α -オレフィンからなる結晶性 α -オレフィン単独重合体または共重合体（ポリオレフィン樹脂（E1））、好ましくはポリプロピレンは、ピカット軟化点

50

が130°C以上、好ましくは140°C以上であることが望ましい。

【0115】本発明においては、ポリオレフィン樹脂(E)とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とのブレンド比率[(E)/(A)]は、5/95~50/50、好ましくは10/90~40/60である。この範囲内でポリオレフィン樹脂(E)を用いれば、ゴム弾性を保つことができる。ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂(E)は、補強剤、充填剤に対し、カーボンブラック並の製品硬度をアップさせる効果を持つとともに、加工温度でのコンパウンドの粘度を下げ、加工性を向上させる効果を持つ配合材として使用される。

【0116】また、ポリプロピレンについては、その配合量がポリプロピレンとエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)との合計量100重量部に対して50重量部以下であるとき、得られるコンパウンドは、共重合体ゴム(A)相が海となり、ポリプロピレン相が島となる、いわゆる海島構造になる。このポリプロピレンの島相は補強剤の役目を果たすとともに、融点以上の温度では溶融してコンパウンド粘度を下げ、流動性を向上させる効果がある。

【0117】本発明においては、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とポリオレフィン樹脂(E)を混ぜる方法としては、ゴム混練機として通常使用されるパンパリーミキサー、インターナルミキサー、ニーダー、オープンロールなどを用いて、ポリオレフィン樹脂(E)の融点以上で混練する方法でも構わないが、ポリオレフィン樹脂(E)の混練不良物が異物となる可能性が高いので、WO97/02316公報に記載の方法〔押出機内でエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)とポリオレフィン樹脂(E)を充分に溶融させ、ポリオレフィン樹脂(E)がエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)中にミクロ分散するまでブレンドする方法〕で行なう方が好ましい。

* 【0118】アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)

本発明で用いられるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)は、下記平均組成式(1)で示される。



この式(1)において、 R^{β} は同一または異種の非置換または置換の1価炭化水素基であり、nは1.98~2.02の正数である。

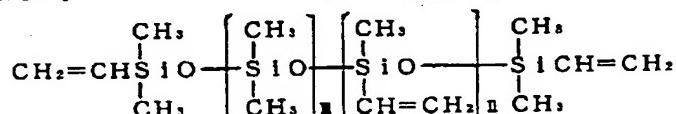
【0119】 R^{β} としては、炭素原子数1~10、特に10炭素原子数1~8の1価炭化水素基が好適であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシリル基等のシクロアルキル基などの脂肪族飽和炭化水素基、ビニル基、アリル基、ブチニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基等で置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などが挙げられる。より好ましい基は、メチル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロブロピル基である。

【0120】また、このオルガノポリシロキサン(F)は、アルケニル基、好ましくは炭素原子数2~8のアルケニル基、特に好ましくはビニル基を少なくとも2個有していることが必要である。 R^{β} 中のアルケニル基の含有量は、0.001~20モル%、特に0.025~6モル%であることが好ましい。また、上記式(1)で示されるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)は、基本的には直鎖状であることが好ましいが、直鎖状、分歧状等の分子構造の異なる1種または2種以上を混合して使用してもよい。

【0121】上記オルガノポリシロキサン(F)は、平均重合度が100~20,000、特に3,000~10,000の範囲内にあることが好ましい。具体的には、

【0122】

【化10】

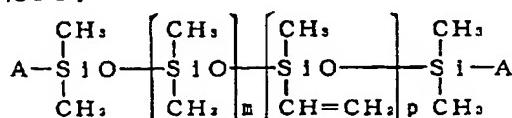


*

【0123】(式中、mは正の整数であり、nは0以上の正数である。)、

【0124】

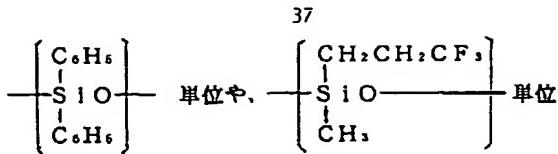
【化11】



【0125】(式中、mは正の整数であり、pは2以上の整数であり、Aは-CH₃または-OH基である。)や、これらの主鎖に、

【0126】

【化12】



【0127】を導入したものが例示される。上記のようなオルガノポリシロキサン(F)は、それ自体公知の方法で合成される。たとえばアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)の合成法の詳細は、特願平10-27778号明細書にシリコーンゴムの合成法として記載されている。

【0128】本発明においては、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)とのブレンド比率[(A)/(F)]は2/98~98/2であり、好ましくは3/97~97/3、さらに好ましくは5/95~95/5である。この範囲であれば、耐傷付き性および耐圧縮永久歪み性、耐摩耗性に優れ、プレス架橋成形やインジェクション架橋成形した場合に、金型汚染が少なく、強度特性に優れる架橋ゴム成形体を調製できるゴム組成物が得られる。

【0129】その他の成分

本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、未架橋のままでも用いることができるが、架橋ゴム成形体あるいは架橋ゴム発泡成形体のような架橋物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物中に、意図する架橋物の用途等に応じて、従来公知のゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤、架橋促進剤、有機過酸化物、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、分散剤、難燃剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0130】上記ゴム補強剤は、架橋ゴムの引張強度、引き裂き強度、耐摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このようなゴム補強剤としては、具体的には、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラック、シランカップリング剤などにより表面処理が施されているこれらのカーボンブラック、微粉ケイ酸、シリカなどが挙げられる。

【0131】シリカの具体例としては、煙霧質シリカ、沈降性シリカなどが挙げられる。これらのシリカは、ヘキサメチルジシラザン、クロロシラン、アルコキシラン等の反応性シランあるいは低分子量のシロキサン等で表面処理されていてもよい。また、これらシリカの比表面積(BED法)は、好ましくは50m²/g以上、より好ましくは100~400m²/gである。

【0132】これらのゴム補強剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、ゴム補強剤の配合量は通常、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)（およびアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

【0133】上記無機充填剤としては、具体的には、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。これらの無機充填剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、無機充填剤の配合量は通常、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)（およびアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

【0134】上記軟化剤としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。具体的には、プロセスオイル、潤滑油、バラフィン、流動バラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールビッチ等のコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；蜜ロウ、カルナウパロウ、ラノリノ等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質を挙げることができる。中でも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

【0135】これらの軟化剤の配合量は、加硫物の用途により適宜選択される。上記老化防止剤としては、たとえばアミン系、ヒンダードフェノール系、またはイオウ系老化防止剤などが挙げられるが、これらの老化防止剤は、上述したように、本発明の目的を損なわない範囲で用いられる。本発明で用いられるアミン系老化防止剤としては、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類などが挙げられる。

【0136】ジフェニルアミン類としては、具体的には、p-(p-トルエン・スルホニルアミド)-ジフェニルアミン、4,4'-(α,α'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4,4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとアセトンとの高温反応生成物、ジフェニルアミンとアセトンとの低温反応生成物、ジフェニルアミンとアニリンとアセトンとの低温反応物、ジフェニルアミンとジイソブチレンとの反応生成物、オクチル化ジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、p,p'-ジオクチル・ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンなどが挙げられる。

【0137】フェニレンジアミン類としては、具体的には、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、n-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニ

ル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1,4-ジメチルベンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-エチル-3-メチルベンチル)-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、フェニルヘキシル-p-フェニレンジアミン、フェニルオクチル-p-フェニレンジアミン等のp-フェニレンジアミン類などが挙げられる。

【0138】これらの中でも、特に4,4'-(α,α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンが好ましい。これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられるヒンダードフェノール系老化防止剤としては、具体的には(1)1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、(2)4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、(3)2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、(4)7-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、(5)テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、(6)ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、(7)トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、(8)1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、(9)2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、(10)トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、(11)2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、(12)N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ)-ヒドロシンナアミド、(13)2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、(14)3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ホスホネート-ジエチルエステル、(15)テトラキス[メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメイト)]メタン、(16)オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸エステル、(17)3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4-8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどを挙げることができる。中でも、特に(5)、(17)のフェノール化合物が好ましい。

【0139】本発明で用いられるイオウ系老化防止剤としては、通常ゴムに使用されるイオウ系老化防止剤が用いられる。具体的には、2-メルカブトベンゾイミダゾール

ル、2-メルカブトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカブトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカブトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカブトメチルイミダゾールの亜鉛塩等のイミダゾール系老化防止剤；ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオプロピオネート)等の脂肪族チオエーテル系老化防止剤などを挙げることができる。これらの中でも、特に2-メルカブトベンゾイミダゾール、2-メルカブトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカブトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオプロピオネート)が好ましい。

【0140】上記の加工助剤としては、通常のゴムの加工に使用される化合物を使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸の塩；リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸のエステル類などが挙げられる。

【0141】このような加工助剤は、通常、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。本発明においては、上述した触媒(C)の他に有機過酸化物を使用して、付加架橋とラジカル架橋の両方を行なってよい。有機過酸化物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対し、0.1~10重量部程度の割合で用いられる。有機過酸化物としては、ゴムの架橋の際に通常使用されている従来公知の有機過酸化物を使用することができます。

【0142】また、有機過酸化物を使用するときは、架橋助剤を併用することが好ましい。架橋助剤としては、具体的には、イオウ；p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレート等のメタクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等のアリル系化合物；マレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。このような架橋助剤は、使用する有機過酸化物1モルに対して0.5~2モル、好ましくは約等モルの量で用いられる。

【0143】上記の発泡剤としては、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等の無機発泡剤；N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフルタミ

ド、N,N'-ジニトロソベンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4,4-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスルホルニルアジド等のアジド化合物などが挙げられる。

【0144】これらの発泡剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)(およびアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F))100重量部に対して、0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部の割合で用いられる。上記のような割合で発泡剤を用いると、見かけ比重0.03~0.8g/ cm^3 の発泡体を製造することができるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0145】また、必要に応じて、発泡剤と併用して、発泡助剤を使用してもよい。発泡助剤は、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの作用をする。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸等の有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。これらの発泡助剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)(およびアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F))100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0146】また、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物中に、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用いることができる。このような他のゴムとしては、天然ゴム(NR)、イソブレンゴム(IR)などのイソブレン系ゴム、ブタジエンゴム(BR)、ステレノーブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロブレンゴム(CR)などの共役ジエン系ゴムを挙げることができる。

【0147】さらに従来公知のエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体(EPR)、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)以外のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(たとえばEPDMなど)を用いることができる。

【0148】ゴム組成物およびその用途

本発明に係る第1の架橋可能なゴム組成物は、上述した

ように、シート状に成形した後熱空気架橋して得られる架橋ゴムシートを室温のキシレンに48時間浸漬した後の残液の濁度が3ppm以下、好ましくは2ppm以下であり、該架橋ゴムシートがHBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150°Cで22時間熱処理後の圧縮永久歪み(CS)が70%以下であり、スコーチ指数が1dNm以下、好ましくは0.5dNm以下であり、架橋トルクM_tが2.5~30dNm、好ましくは5~25dNmである。なお、これらの特性の測定方法については、実施例の項目で後述する。

【0149】また、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、上述したように、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物(B)、および必要に応じて触媒(C)、反応抑制剤(D)、ポリオレフィン樹脂(E)、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)を含有してなる。

【0150】本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、上記の、本発明に係る第1の架橋可能なゴム組成物であることが好ましい。本発明に係る第1または第2の架橋可能なゴム組成物は、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；家庭用ゴム製品などの製造の際に好適に用いられる。

【0151】上記自動車用ウェザーストリップとしては、たとえばドアウェザーストリップ、トランクウェザーストリップ、ラゲージウェザーストリップ、ルーフサイドレールウェザーストリップ、スライドドアウェザーストリップ、ベンチレータウェザーストリップ、スライディングルーブパネルウェザーストリップ、フロントウインドウェザーストリップ、リヤウインドウェザーストリップ、クォーターウィンドウェザーストリップ、ロッキピラーウェザーストリップ、ドアガラスアウナーウェザーストリップ、ドアガラスインナーウェザーストリップ、ダムウインドシールド、クラスランチャネル、ドアミラー用ブラケット、シールヘッドランプ、シールカウルトップなどが挙げられる。

【0152】上記自動車用ホースとしては、たとえばブレーキホース、ラジエターホース、ヒーターホース、エアークリーナーホースなどが挙げられる。上記自動車用防振ゴムとしては、たとえばエンジンマウント、液封エンジンマウント、ダンバーブーリ、チェーンダンバー、キャブレーターマウント、トーションナルダンバー、ストラットマウント、ラバーブッシュ、バンパゴム、ヘルパー

ゴム、スプリングシート、ショックアブソーバー、空気ばね、ボディマウント、バンパガード、マフラーサポート、ゴムカッピング、センターベアリングサポート、クラッチ用ゴム、デフマウント、サスペンションブッシュ、すべりブッシュ、クッションストラットバー、ストップバ、ハンドルダンパー、ラジエターサポーター、マフラーハンガーなどが挙げられる。

【0153】上記鉄道用防振ゴムとしては、たとえばスラブマット、パラスマット、軌道マットなどが挙げられる。上記産業機械用防振ゴムとしては、たとえばエクスパンションジョイント、フレキシブルジョイント、ブッシュ、マウントなどが挙げられる。上記伝動ベルトとしては、たとえばVベルト、平ベルト、歯付きベルトなどが挙げられる。

【0154】上記搬送用ベルトとしては、たとえば軽搬送用ベルト、円筒形ベルト、ラフトップベルト、フランジ付き搬送用ベルト、U型ガイド付き搬送用ベルト、Vガイド付き搬送用ベルトなどが挙げられる。上記自動車用カップ・シール材としては、たとえばマスタシリンダービストンカップ、ホイールシリンダービストンカップ、等速ジョイントブーツ、ピンブーツ、カストカバー、ビストンシール、パッキン、Oリング、ダイヤフラムなどが挙げられる。

【0155】上記産業機械用シール材としては、たとえばコンデンサーパッキン、Oリング、パッキンなどが挙げられる。上記自動車用ウェザーストリップスponジとしては、たとえばドーウェザーストリップスponジ、ポンネットウェザーストリップスponジ、トランクルームウェザーストリップスponジ、サンルーフウェザーストリップスponジ、ベンチレーターウェザーストリップスponジ、コーナースポンジなどが挙げられる。

【0156】上記建築用シールスponジとしては、たとえはガスケット、エアータイト、目地材、戸当たり部のシールスponジなどが挙げられる。上記他の発泡体としては、たとえはホース保護用スponジ、クッション用スponジ、断熱スponジ、インシュレーションパイプなどが挙げられる。上記OA機器用ロールとしては、たとえは帶電ロール、転写ロール、現像ロール、給紙ロールなどが挙げられる。

【0157】上記工業用ロールとしては、たとえは製鉄用ロール、製紙用ロール、印刷用電線ロールなどが挙げられる。上記家庭用ゴム製品としては、たとえは雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックス製品、ゴルフボールなどが挙げられる。また、本発明に係る第1または第2の架橋可能なゴム組成物は、常温での架橋が可能であり、また、反応射出成形(RIM)用に好適に用いられる。さらに、熱可塑性エラストマーの製造の際に用いることができるし、エンジニアリングプラスチックの改質にも用いることができる。

【0158】本発明に係る自動車用ウェザーストリッ

プ、ホース(自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース)、防振ゴム(自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム)、ベルト(伝動ベルト、搬送用ベルト)、シール材(自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材)、発泡体(自動車用ウェザーストリップスponジ、建築用シールスponジおよび他の発泡体)、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA機器用ロール、工業用ロールおよび家庭用ゴム製品は、前述した、本発明に係る第1または第2の架橋可能なゴム組成物からなる。

【0159】ゴム組成物およびその架橋ゴム成形体の調製

上述したように、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、未架橋のままでも用いることができるが、架橋ゴム成形体あるいは架橋ゴム発泡成形体のような架橋物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物から架橋物を製造するには、通常一般のゴムを加硫(架橋)するときと同様に、未架橋の配合ゴムを一度調製し、次いで、この配合ゴムを意図する形状に成形した後に架橋を行なえばよい。

【0160】架橋方法としては、架橋剤(SiH基含有化合物(B))を使用して加熱する方法、または光、UV線、電子線照射による方法のどちらを採用してもよい。まず、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、たとえは次のような方法で調製される。すなわち、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー(密閉式混合機)類により、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、および必要に応じてアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)、ポリオレフィン樹脂(E)、ゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などの添加剤を好ましくは80~170°Cの温度で3~10分間混練した後、オープングロールのようなロール類、あるいはニーダーを使用して、SiH基含有化合物(B)、必要に応じて触媒(C)、反応抑制剤(D)、架橋促進剤、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤を追加混合し、好ましくはロール温度80°C以下で1~30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。

【0161】本発明においては、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)および/またはアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)とゴム補強剤、無機充填剤等とは高温で混練りすることができるが、SiH基含有化合物(B)と触媒(C)とは同時に高温で混練りすると、架橋(スコッチ)してしまうことがあるため、SiH基含有化合物(B)と触媒(C)とを同時に添加する場合は、80°C以下で混練りすることが好ましい。SiH基含有化合物(B)と触媒(C)のうち、一方の成分を添加する場合

は80°Cを超える高温でも混練りすることができる。なお、混練りによる発熱に対して、冷却水を使用することも場合によっては好ましい。

【0162】また、インターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、S i H基含有化合物(B)、ポリオレフィン樹脂(E)、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)、ゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などとともに、老化防止剤、着色剤、分散剤、難燃剤、発泡剤などを同時に混練してもよい。

【0163】上記のようにして調製された、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、トランスファー成形機などを用いる種々の成形法より、意図する形状に成形され、成形と同時にまたは成型物を架橋槽内に導入し、架橋することができる。120~270°Cの温度で1~30分間加熱するか、あるいは光、 γ 線、電子線を照射することにより架橋物が得られる。この架橋の段階は金型を用いてもよいし、また金型を用いないで架橋を実施してもよい。金型を用いない場合は成形、架橋の工程は通常連続的に実施される。架橋槽における加熱方法としては、熱空気、ガラスピーブ流動床、UHF(極超短波電磁波)、スチームなどの加熱槽を用いることができる。

【0164】

【発明の効果】本発明に係る第1および第2の架橋可能なゴム組成物は、架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHFなどの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐スコーチ性、耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性および耐摩耗性などの特性に優れる架橋ゴム成形体を提供することができる。

【0165】本発明に係る第1または第2の架橋可能なゴム組成物またはその架橋ゴム成形体は、上記のような効果を有するので、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース等のホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム等の防振ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト等のベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材等のシール材；自動車用ウェザーストリップ・スponジ、建築用シールスponジ、その他ホース保護用スponジ、クッショング用スponジ、断熱スponジ、インシュレーションパイプ等の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックス製品、ゴルフボール等の家庭用品；プラスチック改質用、熱可塑性エラストマー用、エンジニアリングプラスチック改質用などの用途に広く用いられる。

【0166】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本

発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。なお実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度[η]、分子量分布(Mw/Mn)、 γ_2/γ_1 、有効網目鎖密度(ν)、 γ_2/γ_1 と有効網目鎖密度(架橋密度の指標)との関係、分岐指数は、次のような方法で測定ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は¹³C-NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

10 共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度[η]

共重合体ゴムの極限粘度[η]は、135#Cデカリン中で測定した。

(4) 分子量分布(Mw/Mn)

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表わした。GPCには、カラムに東ソー(株)製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

20 (5) γ_2/γ_1

共重合体ゴムの100°Cでのメルトフローカーブを求め、ずり応力 0.4×10^6 dyn/cm²を示すときのずり速度 γ_1 とずり応力 2.4×10^6 dyn/cm²を示すときのずり速度 γ_2 との比(γ_2/γ_1)を求めた。

【0167】 $L/D = 60\text{ mm}/3\text{ mm}$

(6) 有効網目鎖密度(ν)

JIS K 6258(1993年)に従い、トルエンに37°C×72時間浸漬させ、Flory-Rehnerの式より有30 効網目鎖密度を算出した。

【0168】

【数1】

$$\nu = \frac{v_a + 1a(1 - v_a) + \mu v_a^2}{-V_0(v_a^{1/2} - v_a/2)}$$

【0169】 v_a ：膨潤した架橋ゴム中における膨潤した純ゴムの容積(純ゴム容積+吸収した溶剤の容積)に

40 対する純ゴムの容積分率

μ ：ゴム-溶剤間の相互作用定数=0.49

V_0 ：溶剤の分子容

ν (個/cm³)：有効網目鎖密度。純ゴム1cm³中の有効網目鎖の数。

【0170】サンプルの作製：共重合体ゴム100gに対し、ジクミルバーオキサイド0.01モルを添加し、混練温度50°Cで8インチロールオープンロールを用いて、日本ゴム協会標準規格(SRIS)に記載の方法により混練を行ない、得られた混練物を170°Cで10分間プレス架橋してサンプルを作製した。

(7) γ_1/γ_2 と有効網目鎖密度（架橋密度の指標）との関係

Log $(\gamma_1/\gamma_2)/\nu$ を計算により求めた。

(8) 分岐指数

長鎖分岐を有しない EPR（分子量の異なる 4 サンプル）について動的粘弾性試験機を用いて複素粘性率 η^* の周波数分散を測定した。

【0171】 0.01 rad/sec と 8 rad/sec のときの複素粘性率 η^{*1} を求め、複素粘性率 η^{*1} (0.01 rad/sec) を縦軸に、複素粘性率 η^{*2} (8 rad/sec) を横軸にプロットし、基準ラインを作成し、そのラインの延長線上にある $\eta^{*1} = 1 \times 10^3 / \text{Pa}\cdot\text{s}$ のときの η^{*1} を測定した。次に、対象サンプルについても同様に、 0.01 rad/sec と 8 rad/sec のときの複素粘性率 η^{*1} を求め、複素粘性率 η^{*1} (0.01 rad/sec) を縦軸に、複素粘性率 η^{*2} (8 rad/sec) を横軸にプロットする。このプロットは基準ラインよりも大きな値となり、長鎖分岐が多いほど基準ラインよりも大きく離れていく。

【0172】次に、このプロットの上を通るように基準ラインを平行移動させ、複素粘性率 $\eta^{*1} = 1 \times 10^3 / \text{Pa}\cdot\text{s}$ との交点 η^{*10} を測定した。上記のようにして測定した η^{*10} および η^{*10} の値を下式に適用し、分岐指数を算出した。

$$\text{分岐指数} = (\log \eta^{*10} - \log \eta^{*10}) \times 10$$

上記測定条件は、次の通りである。

・基準サンプル：4 種類の EPR

三井化学（株）製、タフマー P-0280、P-0480、P-0680、P-0880（商品名）

・動的粘弾性試験機（RDS）：Rheometric社

・サンプル：2 mm シートを直径 2.5 mm の円状に打ち抜いて使用。

・温度：190 °C

・歪み率：1%

・周波数依存： $0.001 \sim 500 \text{ rad/sec}$

【0173】

【製造例1】[エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の製造] 搅拌羽根を備えた実質内容積 100 リットルのステンレス製重合器（攪拌回転数 = 250 rpm）を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと 5-エチリデン-2-ノルボルネンの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを 60 リットル、エチレンを 2.8 kg、プロピレンを 11.5 kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを 480 g の速度で、また毎時水素を 50 リットル、触媒として VOC1, A1(Et), C1 を 240 ミリモル、A1(Et)1, C11, を 48 ミリモルの速度で連続的に供給した。

搅拌羽根を備えた実質内容積 100 リットルのステンレス製重合器（攪拌回転数 = 250 rpm）を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと 5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを 60 リットル、エチレンを 2.8 kg、プロピレンを 11.5 kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを 480 g の速度で、また毎時水素を 50 リットル、触媒として VOC1, A1(Et), C1 を 240 ミリモル、A1(Et)1, C11, を 48 ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0174】以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）が均一な溶液状態で得られた。その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55 °Cで 48 時間真空乾燥を行なった。

【0175】上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の物性を表1に示す。

【0176】

【製造例2】[エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-2）の製造] 搅拌羽根を備えた実質内容積 100 リットルのステンレス製重合器（攪拌回転数 = 250 rpm）を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと 5-エチリデン-2-ノルボルネンの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを 60 リットル、エチレンを 3.2 kg、プロピレンを 9.5 kg、5-エチリデン-2-ノルボルネンを 350 g の速度で、また毎時水素を 7 N リットル、触媒として VOC1, A1(Et), C1 を 240 ミリモル、A1(Et)1, C11, を 120 ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0177】上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-2）の物性を表1に示す。

【0178】

【表1】

表 1

共重合体ゴム	触媒	Al/V	Al(Et ₂) ₂ Cl/Al(Et) ₂ -Cl _{1.5}	重合温度(℃)	重合圧力(kgf/cm ²)	触媒フード(mmol/h)	ジエン	ジエンフード(g/h)	α-オレфин
A-1	VOCl ₂ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) ₂ -Cl _{1.5}	6	5/1	40	6.5	48	VNB	480	アセレン
A-2	VOCl ₂ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) ₂ -Cl _{1.5}	6	5/1	45	6.5	65	ENB	350	アセレン

共重合体ゴム	イソブチレン/α-オレфин フード(g/h)	H ₂ GJ/h	収量 kg/h	エチレン含量 (mol%)	[η] (dL/g)	IV (g/100g)	T _s /T _t	有効網目鎖密度ν (×10 ¹⁰ 個/cm ²)	Log(T _s /T _t)/ν	Mw/Mn	分子指数
A-1	2.8/11.5	50	4.5	75	1.83	10.9	145.1	31.8	0.058	40	11.5
A-2	3.2/9.5	7	4.8	68	1.98	13	27.7	14.2	0.102	5.1	3.5

(註1) VNB: 5-ビニル-2-ノルボルネン、ENB: 5-エチリデン-2-ノルボルネン

(註2) Et: エトキシ基

(註3) IV: ヨウ素価

【0179】

【実施例1】まず表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)100重量部と、カーボンブラック〔商品名 旭#60G、旭カーボン(株)製〕60重量部と、軟化剤〔商品名 PW-380、出光興産(株)製〕20重量部を内容積1.7リットルのパンバリーミキサー〔(株)神戸製鋼所製〕を用いて混練し、ゴムコンパウンド(1-a)を作製した。

【0180】混練方法は、まずエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)を30秒素練りし、次いで、カーボンブラック、軟化剤を入れ2分間混練した。その後、ラムを上昇させ掃除を行ない、さらに1分間混練し、約130°Cで排出し、ゴムコンパウンド(1-a)を得た。この混練は充填率70%で行なった。

【0181】次いで、このゴムコンパウンド(1-a)180重量部に、架橋剤としてSiH基含有化合物(B)であるポリフェニル(ジメチルH)シロキサン(信越化学工業(株)製)(B-1)4.3重量部、反応抑制剤(D)としてエチニルシクロヘキサノール0.1重量部を加えて6インチロール(前ロールの表面温度30°C、後ロールの表面温度30°C、前ロールの回転数18 rpm、後ロールの回転数15 rpm)にて添加し10分間混練した後に、触媒(C)として白金-カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液(Pt⁰·CO·(CH₂=CH(Me)SiO)_n、白金濃度3%) (C-1)0.05重量部を6インチロール(前ロールの表面温度30°C、後ロールの表面温度30°C、前ロールの回転数18 rpm、後ロールの回転数15 rpm)にて添加、5分間混合し、得られたゴムコンパウンド(1-b)から、160°Cで10分間圧縮成形を行なって厚さ2mmのシートを成形した。

【0182】また、上記熱硬化前の架橋剤入りゴムコンパウンド(1-b)から6インチロール(前ロールの表面温度30°C、後ロールの表面温度30°C、前ロールの回転数18 rpm、後ロールの回転数15 rpm)にて2mm厚のシートを成形した後、50トンプレス成形機を用いて40°Cで6分間加圧し、厚み2mmの未架橋シートを調製した。この未架橋シートを200°C雰囲気のHAV(ホットエアー加硫槽)に5分間放置し、無圧で架橋シートを作製した。

【0183】得られた架橋シートについて引張試験、硬さ試験、耐熱老化性試験、耐傷付き性試験、圧縮永久歪み試験および潤度測定試験を下記の方法に従って行なった。さらに、熱硬化前の架橋剤入りゴムコンパウンド(1-b)について、スコーチ指数および架橋トルクを下記の方法に従って求めた。これらの結果を表2に示す。

(1) 引張試験

JIS K 6251に従って、測定温度23°C、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の強度T_bと伸びE_bを測定した。

(2) 硬さ試験

JIS K 6253(デュロメーター タイプA)に準拠して、硬さ試験を行ない、硬さH_dを測定した。

(3) 耐熱老化性試験

JIS K 6257に従って、耐熱老化性試験を行なった。すなわち、架橋シートを150°Cのオープン中に72時間入れて老化させた後、測定温度23°C、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の伸びと強度を測定し、引張強さ保持率A_r(T_b)と、伸び保持率A_r(E_b)を算出した。

(4) 耐傷付き性試験

HAV(ホットエアー架橋槽)より取り出した直後の架橋シート表面をHBの鉛筆でひっかき、その傷付き状態

を肉眼で観察し、耐傷付き性の評価を4段階で行なった。

【0184】<耐傷付き性の4段階評価>

A：表面に傷が全く付かないもの

B：表面にわずかに傷が付くもの

C：傷が付くもの

D：傷が著しく激しいもの

(5) 圧縮永久歪み試験

JIS K 6250に従い、作製した架橋シートを積層し、JIS K 6262に準拠して圧縮永久歪み試験を行なった。この試験条件は150°C×22hrsである。

(6) スコーチ指数

熱硬化前の架橋剤入りゴムコンバウンドについて、架橋度測定機〔アルファテクノロジー アクイジション Inc. 製、商品名：RHEOMETER MDR 2000〕を用いて、100°Cで、0分から20分経過後のトルクSと最低トルクS'MINの測定を行ない、下式より、スコーチ指数を求めた。

$$[0185] \text{スコーチ指数} = (20\text{分後のトルクS}) - (\text{最低トルクS'MIN})$$

(7) 架橋トルク (M_t)

熱硬化前の架橋剤入りゴムコンバウンドについて、架橋度測定機〔アルファテクノロジー アクイジション Inc. 製、商品名：RHEOMETER MDR 2000〕を用いて、160°Cで、0分から20分経過後のトルクを測定し、このトルクを架橋トルク (M_t) とした。

(8) 濃度測定試験

上記架橋シート（厚さ2mm）から2cm×2cm角のシートを打ち抜き、室温のキシリエン10g中に48時間浸漬した後、その残液の濃度を測定した。測定装置は、日本精密光学（株）製のSEP-PT-501（商品名）を用い、積分球式光電光度法で測定を行なった。測定セルは光路長10mmのものを、光源には特殊タンゲステン電球を用いた。

【0186】濃度標準液として、JIS-K0101、9.1(1)(d)規定のカオリン標準液〔100度（カオリン）〕を用い、これと等しい散乱光強度のときの濃度を100ppmとした。

【0187】

【実施例2】まず、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）とポリオレフィン樹脂（E）としてポリエチレン（E-1）〔三井化学（株）製、商品名：ウルトゼックス20200J〕を重量比率〔（E-1）/（A-1）〕が20/100になるように押出機のスクリュー回転数と、計量器からのポリエチレン（E-1）供給量をコントロールすることにより2軸混練押出機によって調整し、ブレンド物（I）を得た。押出機内の温度は180°Cであっ

た。

【0188】得られたブレンド物（I）中におけるポリエチレン（E-1）の平均分散粒径を、電子顕微鏡〔商品名：H-8100（200KV）、（株）日立製作所製〕を用いて、下記の要領で調製したサンプルについて測定したところ、平均分散粒径は0.01μm以下であった。

<サンプルの調製>上記ブレンド物（I）のペレットをトリミングし、ミクロトームで0.1μm以下の薄膜板を作製し、この薄膜片をルテニウム酸で染色した。次いで、この薄膜片にカーボンを蒸着して電子顕微鏡用サンプルを得た。

【0189】また、上記のようにして得られたブレンド物（I）120重量部と、カーボンブラック〔旭カーボン（株）製、商品名：旭#60G〕60重量部、軟化剤〔出光興産（株）製、ダイアナプロセスオイル™ PW-380〕20重量部を、容積1.7リットルのバンパリーミキサー〔（株）神戸製鋼所製、BB-2形ミキサー〕で混練した。

【0190】混練方法は、まずブレンド物（I）を30秒素練りし、次いで、カーボンブラック、軟化剤を入れ2分間混練した。その後、ラムを上昇させ掃除を行ない、さらに1分間混練し、約130°Cで排出し、ゴムコンバウンド（2-a）を得た。この混練は充填率70%で行った。次に、このゴムコンバウンド（2-a）180重量部を6インチロール（前ロールの表面温度30°C、後ロールの表面温度30°C、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm）に巻き付けて、架橋剤としてSiH基含有化合物（B）であるポリフェニル（ジメチルH）シロキサン（B-1）4.3重量部、反応抑制剤（D）としてエチニルシクロヘキサンオール0.1重量部を加えて6インチロール（前ロールの表面温度30°C、後ロールの表面温度30°C、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm）にて添加し10分間混練した後に、触媒（C）として白金カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液（C-1）0.05重量部を6インチロール（前ロールの表面温度30°C、後ロールの表面温度30°C、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm）にて

30 添加、5分間混合し、得られたゴムコンバウンド（2-b）から、160°Cで10分間圧縮成形を行なって厚さ2mmのシートを成形した。

【0191】さらに、上記熱硬化前の架橋剤入りゴムコンバウンド（2-b）から6インチロール（前ロールの表面温度30°C、後ロールの表面温度30°C、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm）にて2mm厚のシートを成形した後、50トンプレス成形機を用いて40°Cで6分間加圧し、厚み2mmの未架橋シートを調製した。この未架橋シートを200°C雰囲気50 のHAV（ホットエアーアスラス）に5分間放置し、無圧

で架橋シートを作製した。

【0192】得られた架橋シートについて引張試験、硬さ試験、耐熱老化性試験、耐傷付き性試験、圧縮永久歪み試験および濁度測定試験を上記方法に従って行なった。さらに、熱硬化前の架橋剤入りゴムコンバウンド(2-b)について、スコーチ指数および架橋トルクを上記方法に従って求めた。これらの結果を表2に示す。

【0193】

【実施例3】実施例2において、ポリエチレン(E-1)の代わりに、ポリプロピレン(E-2)〔(株)グランドポリマー製、商品名F337D〕をボリオレフィン樹脂(E)として用いた以外は、実施例2と同様に行なった。得られたブレンド物(II)中におけるポリプロピレン(E-2)の平均分散粒径を、電子顕微鏡〔商品名:H-8100(200KV)、(株)日立製作所製〕を用いて、上記要領で調製したサンプルについて測定したところ、平均分散粒径は0.5μm、アスペクト比は1.7であった。

【0194】以下、実施例2と同様にして、熱硬化前の架橋剤入りゴムコンバウンド、さらに架橋シートを作製した。得られた架橋シートについて引張試験、硬さ試験、耐熱老化性試験、耐傷付き性試験、圧縮永久歪み試験および濁度測定試験を上記方法に従って行なった。さらに、熱硬化前の架橋剤入りゴムコンバウンドについて、スコーチ指数および架橋トルクを上記方法に従って求めた。これらの結果を表2に示す。

【0195】

【実施例4】アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(F)として平均重合度8000のジメチルビニルポリシロキサン〔両末端がジメチルビニルシリル基で封入されたビニル基含量が0.11モル%のポリシロキサン；商品名SH871U、東レ・ダウコーニングシリコン(株)製〕100重量部と、比表面積が200m²/gのシリカエロジル200〔商品名、日本エロジル(株)製〕35重量部と、SiH基含有化合物(B)であるジメチルポリシロキサン〔両末端がシラノール基で封入された平均重合度が10のジメチルポリシロキサン；信越化学工業(株)製〕(B-2)1重量部を6インチロール(前ロールの表面温度30°C、後ロールの表面温度30°C、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm)で10分間混練し、ゴムコンバウンド(4-a)を作製した。

【0196】次に、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体(A-1)、カーボンブラックおよび軟化剤からなるゴムコンバウンド(1-a)54重量部と上記ゴムコンバウンド(4-a)95.2重量部を6インチロール(前ロールの表面温度30°C、後ロールの表面温度30°C、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm)で10分間混練し、ゴムコンバウンド(4-b)を作

作製した。

【0197】次いで、このゴムコンバウンド(4-b)に、架橋剤としてSiH基含有化合物(B)であるポリフェニル(ジメチルH)シロキサン(B-1)4.3重量部、反応抑制剤(D)としてエチニルシクロヘキサンール0.1重量部を加えて10分間混練した後に、触媒(C)として白金-カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液(C-1)0.05重量部を6インチロール(前ロールの表面温度30°C、後ロールの表面温度30°C、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm)にて添加、5分間混合し、得られたゴムコンバウンド(4-c)から、160°Cで10分間圧縮成形を行なって厚さ2mmのシートを成形した。

【0198】また、上記熱硬化前の架橋剤入りゴムコンバウンド(4-c)から6インチロール(前ロールの表面温度30°C、後ロールの表面温度30°C、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm)にて2mm厚のシートを成形した後、50トンプレス成形機を用いて40°Cで6分間加圧し、厚み2mmの未架橋シートを調製した。この未架橋シートを200°C雰囲気のHAV(ホットエアー架橋槽)に5分間放置し、無圧で架橋シートを作製した。

【0199】得られた架橋シートについて、引張試験、硬さ試験、耐熱老化性試験、耐傷付き性試験、圧縮永久歪み試験および濁度測定試験を上記方法に従って行なった。さらに、熱硬化前の架橋剤入りゴムコンバウンド(4-c)を用いて、実施例1と同様に、スコーチ指数および架橋トルクを求めた。これらの結果を表2に示す。

【0200】

【実施例5】実施例1において、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の代わりに、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-2)を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0201】

【実施例6】実施例1において、白金-カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液(C-1)の代わりに、白金-ビニルメチル環状シロキサン錯体(Pt°·(CH₂=CH(Me)SiO)_n、白金濃度3%) (C-3)を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0202】

【比較例1】比較例1において、実施例1で触媒(C)として用いた白金-カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液(C-1)0.05重量部の代わりに、塩化白金酸2%イソプロピルアルコール溶液(C-2)0.075重量部を触媒(C)として用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

〔0203〕

〔比較例2〕実施例1において、ポリフェニル(ジメチルH)シロキサン(B-1)、白金-カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液(C-1)およびエチルシクロヘキサノールの代わりに、ジクミルバーオキサイド100%濃度品を2.7重量部用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

〔0204〕

〔比較例3〕実施例1において、ポリフェニル(ジメチルH)シロキサン(B-1)、白金-カルボニル錯体の*10
〔表2〕

表2

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
組成物	[重量部]								
共重合体ゴム(A-1)	100	100	100	30	—	100	100	100	100
共重合体ゴム(A-2)	—	—	—	—	100	—	—	—	—
ポリフェニル(ジメチルH)シロキサン(B-1)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	—	—
ジメチルポリシロキサン(B-2)	—	—	—	0.7	—	—	—	—	—
白金-カルボニル錯体ビニル環状シロキサン溶液(C-1)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—	—	—
白金-ビニル環状シロキサン錯体(C-3)	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—
塩化白金酸2%IPA溶液(C-2)	—	—	—	—	—	—	0.075	—	—
エチニルシクロヘキサノール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—	—
ポリエチレン(E-1)	—	20	—	—	—	—	—	—	—
ポリプロピレン(E-2)	—	—	20	—	—	—	—	—	—
ジメチルビニルポリシロキサン	—	—	—	70	—	—	—	—	—
ジクミルバーオキサイド	—	—	—	—	—	—	—	2.7	—
イオウ	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5
サンセラー™M	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
サンセラー™TT	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
酸化亜鉛	—	—	—	—	—	—	—	—	5
ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	1
カーボンブラック	60	60	60	18	60	60	60	60	60
軟化剤	20	20	20	6	20	20	20	20	20
シリカエロジル™200	—	—	—	24.5	—	—	—	—	—

〔0206〕

※※〔表3〕
第2表(続き)

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
組成物の物性									
スコーチ指数 [dNm]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.7	8.7	0.1	0.2
架橋トルクM _E [dNm]	12.0	10.5	11.7	10.5	11.8	12.0	11.2	14.2	11.8
架橋ゴムの物性									
CS (150°C×22h) [%]	24	35	25	20	23	24	35	21	79
耐熱老化性 (150°C×72h)									
A _E (T _E) [%]	112	111	110	109	113	110	120	110	52
A _E (E _E) [%]	75	75	71	85	60	73	68	80	32
T _E [MPa]	12.3	13.0	12.8	8.2	8.4	12.0	10.8	12.8	13.5
E _E [%]	250	280	220	240	200	230	260	190	240
H _E [%]	63	66	64	61	62	61	61	62	57
耐候付き性	A	A	A	A	A	A	D	A	
濃度 [ppm]	2	2	2	2	2	2	2	6	2

* ビニルメチル環状シロキサン溶液(C-1)およびエチルシクロヘキサノールの代わりに、イオウ1.5重量部、2-メルカトベンゾチアゾール[三新化学工業(株)製、商品名:サンセラーM]0.5重量部、テトラメチルウラムジスルファイト[三新化学工業(株)製、商品名:サンセラーTT]1.0重量部、酸化亜鉛5重量部およびステアリン酸1重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

〔0205〕

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	マークコード(参考)
B 6 0 R	13/06	C 0 8 G 81/02	3 H 0 3 6
B 6 5 G	15/32	C 0 8 J 9/04	C E S 3 H 1 1 1
C 0 8 F	210/18		1 0 1 3 J 0 4 0
C 0 8 G	81/02	C 0 8 L 23/16	3 J 0 4 8
C 0 8 J	9/04		3 J 0 5 9
	C E S	83/05	4 F 0 7 4
	1 0 1	83/07	
C 0 8 L	23/16	C 0 9 K 3/00	P 4 H 0 1 7
	83/05		Z 4 J 0 0 2
	83/07	3/10	G 4 J 0 3 1
C 0 9 K	3/00	F 1 6 G 1/06	4 J 1 0 0
	3/10		D 5 G 3 0 5
		1/28	5 G 3 0 9
F 1 6 G	1/06	F 1 6 J 15/10	X
	1/28	F 1 6 L 11/04	
	5/04		A
F 1 6 J	15/10	57/00	
F 1 6 L	11/04	59/147	
	57/00	H 0 1 B 3/28	
	59/147		F
H 0 1 B	3/28	7/02	A
	7/02	A 4 1 D 19/00	C
// A 4 1 D	19/00	F 1 6 F 1/36	D
F 1 6 F	1/36		
	15/08	15/08	
(C 0 8 L	23/16	(C 0 8 L 23/16	
	23:00)	23:00)	
		B 6 0 J 1/02	1 0 1 B
		1/10	A
		1/16	A

(72)発明者 有野恭巨
千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株
式会社内

(72)発明者 川崎雅昭
千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株
式会社内

F ターム(参考) 3B033 AB08 AB10 AB20 AC03
3D024 AA02 AA06 AA12 AA13 AA17
AA18 AA25 AB16 AB33 AB57
3D127 AA00 DE02 GG07
3F024 AA01 AA03 AA07 CA08 CB03
3H024 AA01 AA04 AB01 AC01 AC02
AC03 AC04
3H036 AA01 AB18 AB25 AE13
3H111 AA02 BA12 BA34 DA10 DA11
DA12 DA15 DA26 DB03 DB09
DB10 DB11 EA02
3J040 EA16 FA05 HA02 HA06 HA09
HA30
3J048 AA01 BA01 BB10
3J059 AD06 BA41 BC06 EA05 GA09
4F074 AA16 AA25 AA91 AA95 AC01
AD13 AD17 AD19 BA03 BA04
BA05 BA13 BA14 BA15 BA16
BA17 BA18 BA20 BB03 CA21
DA35 DA36 DA39 DA40 DA45
DA48
4H017 AA03 AB07 AB15 AB17 AC09
AC19 AD03 AD06 AE02 AE03
AE05
4J002 BB033 BB053 BB123 BB143
BB151 BP023 BP033 CP042
CP062 CP124 CP144 DA047
DA057 DA117 EC037 EK007
EN007 EP017 ET007 EU177
EV007 EX006 FD010 FD030
CC00 GJ02 GM01 GN00 GQ00
4J031 AA12 AA29 AB02 AC13 AD01
AE11 AF05 AF19 AF24
4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA15Q
AA16Q AA17Q AA21Q AS11S
AS15R AU21R AU21S CA05
CA06 FA09 JA28 JA44 JA57
5G305 AA02 AA04 AB36 AB40 BA13
BA26 CA01 CA08 CA47 CA51
CB06 CB26
5G309 LA08 RA11